

**ANNALEN**  
DER  
**P H Y S I K**  
UND  
**C H E M I E.**



---

**VIERTE REIHE.**

---

**HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN**

**VON**

**J. C. POGGENDORFF.**

---

**ACHT UND ZWANZIGSTER BAND.**

---

**NEBST ACHT FIGURENTAFELN.**

---

**LEIPZIG, 1863.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH,**





ANNALEN

DER

P H Y S I K

UND

C H E M I E.

VIERTE REIHE

HERAUSGEGEBEN VON HERMANN

VON

J. C. BOGENDORF.

ACHT UND ZWANZIGSTER BAND

NEBST ACHT KUPFERSTÄCHEN

LEIPZIG, 1863

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.



**ANNALEN**  
DER  
**P H Y S I K**  
UND  
**C H E M I E.**

---



HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

**J. C. POGGENDORFF.**

HUNDERT UND ACHTZEHNTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND VIER UND NEUNZIGSTER.

---

NEBST ACHT FIGURENTAFELN.

---

**LEIPZIG, 1863.**

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.







ANNALEN  
DER  
PHYSIK UND CHEMIE.

---

BAND CXVIII.

---

J. L. POGGENDORFF.

---

JOHN JOHNSON, LONDON.

---

LEIPZIG, 1882.

---

VERLAG VON JOHANNES AMBRUSIUS BROS.





ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON RICHARD

WILHELM

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERT UND ACHTZEHNTER BAND.

DER DARTZ FÜR DIE PHYSIK UND CHEMIE.

VERLAG VON FRIEDRICH VON DEBESS.

LEIPZIG, 1874.

VERLAG VON FRIEDRICH VON DEBESS.



# I n h a l t

## des Bandes CXVIII der Annalen der Physik und Chemie.

### Erstes Stück.

	Seite
I. Ueber die Bewegung der Luft um einen Cylinder, der gedreht wird; von G. A. Freund . . . . .	1
II. Ueber das Verhalten der Chromsäure und der Uebermangansäure gegen die niederen Oxydationsstufen des Eisens, Arsens und Antimons; von F. Kessler . . . . .	17
III. Ueber das Verhalten einiger Farbstoffe im Sonnenspectrum; von J. Haerlin . . . . .	70
IV. Erklärung des atomistischen Wesens des tropfbar flüssigen Körperzustandes und Bestätigung desselben durch die sogenannten Molecularbewegungen; von Chr. Wiener . . . . .	79
V. Zur Geschichte der Spectral-Analyse und der Analyse der Sonnenatmosphäre; von G. Kirchhoff . . . . .	94
VI. Ueber die Theorien des Lichts; von L. Lorenz . . . . .	111
VII. Ueber krystallisirtes Silberoxyd und kohlen-saures Silberoxyd; von H. Vogel . . . . .	145
VIII. Vorläufige Bemerkungen über die Erscheinungen beim Aufsteigen von Gasblasen in mit Flüssigkeiten gefüllten cylindrischen Röhren; von F. Melde . . . . .	155



IX. Ueber die Krystallform des zweifach chromsauren Ammoniaks; von C. Rammelsberg . . . . .	158
X. Ueber die Zerlegung des Quecksilberiodids; von H. Rose . .	165
XI. Die Dalton'sche Dampftheorie und ihre Anwendung auf den Wasserdampf der Atmosphäre; von Lamont . . . . .	168
XII. Ueber die Lichterscheinungen bei der Entladung der Leydener Batterie, wenn sie in einem rotirenden Spiegel betrachtet werden; von A. Paalzow . . . . .	178
XIII. Ueber die atomistische Constitution der Kieselensäure, abgeleitet aus der specifischen Wärme des Siliciums; von Th. Scheerer .	182
XIV. Ueber die Zersetzung des schmelzenden chloresauren Kalis durch die sogenannten katalytischen Körper, nebst Bemerkungen über die Natur des Ozons; von E. Wiederhold . . . . .	186

(Geschlossen am 3. Februar 1863.)

## Zweites Stück.

I. Photometrische Untersuchungen; von H. Wild . . . . .	193
II. Ueber Anwendung der Quenstedt'schen Krystallprojection auf Zwillingskrystalle; von Websky . . . . .	240
III. Ueber das Schillern gewisser Krystalle; von E. Reusch . . .	256
IV. Beitrag zur Kenntniss der salpétrigsauren Salze; von J. Lang; mit Bemerkungen von C. Rammelsberg . . . . .	282
V. Ueber Contrastfarben; von F. Burckhardt . . . . .	303
VI. Ueber eine merkwürdige Veränderung des Holzes in den Schiffsmasten; von E. Hallier . . . . .	317
VII. Entwicklungserscheinungen der organischen Zelle; von H. Karsten . . . . .	319
VIII. Ueber die Zusammensetzung der in der Natur vorkommenden niobhaltigen Mineralien; von H. Rose . . . . .	339
IX. Ueber die Glüherscheinungen am positiven und negativen Pole bei der Entladung einer Leydener Batterie; von A. Paalzow . .	357



	Seite
X. Vorläufige Notiz über einige Relationen zwischen der Fortpflanzung des Lichts und der chemischen Zusammensetzung; von A. Schrauf . . . . .	359
XI. Der Meteorit von Alessandria . . . . .	361
XII. Chemische Zusammensetzung des Meteoriten von Tula; von J. Auerbach . . . . .	363
XIII. Wellenlänge der Linie A; von Mascart . . . . .	367
(Geschlossen am 7. März 1863.)	

Drittes Stück.

I. Ueber das Laden der Leydener Batterie durch Induction und über die Entladung der Batterie durch das Inductorium; von A. v. Oettingen . . . . .	369
II. Ueber die Zusammensetzung der in der Natur vorkommenden niobhaltigen Mineralien; von H. Rose (Fortsetzung) . . . . .	406
III. Systematisches Verzeichniß der Meteoriten in dem mineralogischen Museum der Universität von Berlin; von G. Rose . . . . .	419
IV. Ueber das Wärmeleitungsvermögen des Kupfers und des Eisens bei verschiedener Temperatur; von J. A. Ångström . . . . .	423
V. Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit von Thallium und Eisen und über den Einfluß der Temperatur auf diese; von A. Mathieson und G. Vogt . . . . .	431
VI. Ueber die Lage der Schwingungen der Aethertheilchen in einem geradlinig polarisirten Lichtstrahl; von G. Quincke . . . . .	445
VII. Bemerkungen über Prismen; von R. Radau . . . . .	452
VIII. Ueber Nebel; von Berger . . . . .	456
IX. Ueber die Verbindungen einiger Chlormetalle mit salpetriger und mit chloresalpetriger Säure; von R. Weber . . . . .	471
X. Ueber Selenigsäurehydrat; von Demselben . . . . .	479
XI. Ueber subjective Licht-Erscheinungen; von J. J. Oppel . . . . .	480



# VIII

Seite	
	XII. Experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeit des Lichts; Parallaxe der Sonne; von L. Foucault . . . . . 485
	XIII. Ueber die Parallaxe der Sonne; von Babinet . . . . . 487
	XIV. Theorem über die Relationen zwischen den Lagen der Polarisationssebene des einfallenden, reflectirten und in isotropen Mitteln gebrochenen Strahls; von Cornu . . . . . 492
	XV. Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls in gasförmigen Körpern; von J. Stephan . . . . . 494
	XVI. Sternschnuppenschwarm aus älterer Zeit . . . . . 496
	(Geschlossen am 14. April 1863.)

## Viertes Stück.

	I. Ueber die Zusammensetzung der in der Natur vorkommenden niobhaltigen Mineralien; von H. Rose (Schluß) . . . . . 497
	II. Ueber das Urtheil des Hrn. Wiedemann in Bezug auf die Gesetze für die Abhängigkeit der magnetischen Intensität von den Dimensionen der Elektromagnete; von J. Dub . . . . . 516
	III. Die Verbrennungsproducte der Schiefswolle und des Schiefspulvers unter Umständen, welche analog denen der Praxis sind; von L. v. Károlyi . . . . . 544
	IV. Ueber die Schmelzung des kohlensauren Kalks und Darstellung künstlichen Marmors; von G. Rose . . . . . 565
	V. Ueber die Diathermansie trockner und feuchter Luft; von G. Magnus . . . . . 575
	VI. Experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeit des Lichts, Beschreibung der Apparate; von L. Foucault . . . . . 588
	VII. Ueber ein Gemsbart-Elektroskop und über Mineral-Elektricität; von F. v. Kobell . . . . . 594
	VIII. Ueber Verluste an fester Substanz, welche die Pflanzen beim langsamen Trocknen erleiden; von J. Gädicke . . . . . 606



IX. Apparat zur Messung der Geschwindigkeit des Schalls; von R. König . . . . .	610
X. Ueber den festen Arsenwasserstoff; von J. E. E. Wiederhold	615
XI. Ueber die elektrolytische Darstellung des Ozons und über die Natur dieses Körpers; von J. L. Soret . . . . .	623
XII. Krystallform und optisches Verhalten des schwefelsauren Thal- liumoxydes; von V. v. Lang . . . . .	630
XIII. Analyse des Meteor-Eisens von der Hacienda St. Rosa in Me- xico; von H. Wichelhaus . . . . .	631
XIV. Ueber Foucault's Bestimmung der Parallaxe der Sonne; von F. Place . . . . .	635
XV. Ueber die Aenderung der Tonhöhe bei Leitung von Tönen durch verschiedene Medien; von Sydney Ringer . . . . .	636
XVI. Bestimmung der Wellenlänge einiger hellen Spectrallinien; von J. Müller . . . . .	641

(Geschlossen am 11. Mai 1863.)



## Nachweis zu den Kupfertafeln.

- Taf. I. — Freund, Fig. 1, S. 6; Fig. 2, S. 8; Fig. 3, S. 13.  
Taf. II. — Haerlin, Fig. 1, S. 72; Fig. 2 u. 3, S. 73; Fig. 4 bis 7, S. 74;  
Fig. 8, 9 u. 10, S. 75; Fig. 11, S. 76; Fig. 12, S. 77.  
Taf. III. — Vogel, Fig. 1 bis 4, S. 148; Fig. 5, 6<sup>a</sup>, 6<sup>b</sup>, 6<sup>c</sup>, S. 151; Fig. 7<sup>a</sup>  
u. 7<sup>b</sup>, S. 152; Fig. 8, S. 152. — Melde, Fig. 9, S. 156. — Ram-  
melsberg, Fig. 10 bis 13, S. 162. — Lamont, Fig. 14, S. 173; Fig. 15,  
S. 174; Fig. 16, S. 176.  
Taf. IV. — Reusch, Fig. 1, S. 259; Fig. 2, S. 260; Fig. 3, S. 267; Fig. 4<sup>a</sup>,  
S. 275; Fig. 4<sup>b</sup>, S. 276; Fig. 5, S. 276—79. — VVebsky, Fig. 6,  
S. 241; Fig. 7, S. 245; Fig. 8 u. 9<sup>a</sup>, S. 247; Fig. 9<sup>b</sup>, 9<sup>c</sup> u. 10, S. 248;  
Fig. 11<sup>a</sup> u. 11<sup>b</sup>, S. 249; Fig. 12, S. 251.  
Taf. V. — Paalzow, Fig. 1 u. 2, S. 179; Fig. 3 u. 4, S. 180. — Wild,  
Fig. 5, S. 201; Fig. 6, S. 207; Fig. 7, 8<sup>a</sup>, 8<sup>b</sup> u. 8<sup>c</sup>, S. 209.  
Taf. VI. — Karsten, Fig. 1 u. 2, S. 325; Fig. 3, S. 328; Fig. 4, S. 330;  
Fig. 5, S. 331; Fig. 6, S. 332; Fig. 7 bis 10, S. 331; Fig. 11, S. 332;  
Fig. 12, S. 335; Fig. 13, S. 333; Fig. 14, S. 335; Fig. 15 u. 16, S. 333;  
Fig. 17, S. 330; Fig. 18 u. 19, S. 336.  
Taf. VII. — A. v. Oettingen, Fig. 1, S. 374; Fig. 2, S. 378; Fig. 3,  
S. 390. — Radau, Fig. 4, S. 452; Fig. 5, S. 454. — Károlyi, Fig. 6,  
S. 547.  
Taf. VIII. — Magnus, Fig. 1, S. 577; Fig. 2, S. 583.



1863.

ANNALEN

No. 1.

# DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXVIII.

## I. Ueber die Bewegung der Luft um einen Cylinder, der gedreht wird; von Dr. G. A. Freund in Berlin.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Magnus unternahm ich es, die Bewegung der Luft um einen Cylinder, der gedreht wird, zu untersuchen, in der Absicht von hier aus vielleicht einen neuen Standpunkt in der Frage über die Abweichung der Geschosse zu gewinnen <sup>1)</sup>).

Wenn dieser Zweck auch nicht durch die folgenden Untersuchungen erreicht worden ist, so gewährt doch vielleicht die Uebereinstimmung der Theorie der Bewegung der Flüssigkeiten mit den Experimenten einiges Interesse.

Die allgemeinen Gleichungen für die Bewegungen der Flüssigkeiten, wie sie von Neumann <sup>2)</sup>, Poisson <sup>3)</sup>, Navier <sup>4)</sup>, Stokes <sup>5)</sup> aufgestellt sind, lauten:

1) Magnus: Pogg. Ann. Bd. 88, S. 1. Neumann: Archiv für Artillerie-Officiere Bd. 35, S. 40.

2) Bei Meyer: Ueber die Reibung der Flüssigkeiten. Crelle's Journal Bd. 59 S. 229.

3) Journal de l'école polytechnique Cah. 20.

4) Mémoires de l'Institut de France Tome 6.

5) Cambridge Transactions Vol. 8 p. 287.

Poggendorff's Annal. Bd. CXVIII.



$$\left. \begin{aligned}
 0 &= \rho \left( \frac{du}{dt} + u \frac{du}{dx} + v \frac{du}{dy} + w \frac{du}{dz} - X \right) \\
 &\quad + \frac{dp}{dx} - \mu \left( \frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{d^2 u}{dy^2} + \frac{d^2 u}{dz^2} \right) \\
 0 &= \rho \left( \frac{dv}{dt} + u \frac{dv}{dx} + v \frac{dv}{dy} + w \frac{dv}{dz} - Y \right) \\
 &\quad + \frac{dp}{dy} - \mu \left( \frac{d^2 v}{dx^2} + \frac{d^2 v}{dy^2} + \frac{d^2 v}{dz^2} \right) \\
 0 &= \rho \left( \frac{dw}{dt} + u \frac{dw}{dx} + v \frac{dw}{dy} + w \frac{dw}{dz} - Z \right) \\
 &\quad + \frac{dp}{dz} - \mu \left( \frac{d^2 w}{dx^2} + \frac{d^2 w}{dy^2} + \frac{d^2 w}{dz^2} \right)
 \end{aligned} \right\} (1)$$

$$0 = \frac{du}{dx} + \frac{du}{dy} + \frac{du}{dz} \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Bei der Behandlung dieser Differentialgleichungen haben wir ein Verfahren angewendet, das ganz analog ist, dem von Helmholtz <sup>1)</sup> bei einer anderen Untersuchung angewendeten.

In den Differentialgleichungen bei (1) und (2) bezeichnen:

$x, y, z$  die Coordinaten eines Flüssigkeitstheilchens  
 $u, v, w$  die Geschwindigkeitscomponenten desselben Theilchens

$X, Y, Z$  die Componenten der äußeren Kräfte

$t$  die Zeit

$p$  den Druck in der Flüssigkeit

$\rho$  die Dichtigkeit

$\mu$  die innere Reibungsconstante

$u, v, w, X, Y, Z$  und  $p$  sind Functionen der Coordinaten  $x, y, z$  und der Zeit  $t$ ;  $\mu$  hängt von dem Flüssigkeitszustande, der Zähigkeit des Körpers ab.

Denken wir uns nun einen unendlich langen Cylinder in einer Flüssigkeit gedreht, so wird die Bewegung der Theilchen der letzteren in allen Ebenen, die wir senkrecht gegen die Axe des Cylinders uns gelegt denken können, dieselbe seyn müssen. In dem Augenblicke, wo die Be-

1) Helmholtz und v. Piotrowski, Sitzungsberichte der Wiener Academie Bd. 40 S. 607.



wegung des Cylinders anfängt, werden nur die Flüssigkeitstheilchen bewegt, die am nächsten an seiner Oberfläche liegen; nach und nach werden aber immer entferntere mit fortgerissen. Schliesslich tritt ein Beharrungszustand ein — vorausgesetzt, dass der Cylinder stets gleichmässig gedreht wird — die Geschwindigkeit ändert sich unmerklich mit der Zeit. Diesen Beharrungszustand habe ich wirklich bei den Versuchen beobachtet. War der Cylinder überhaupt einige Zeit gedreht worden, so erhielt ich stets denselben Werth, wenn die Geschwindigkeit an derselben Stelle zu verschiedenen Zeiten gemessen wurde. Die Zeit war also bei den Versuchen von keinem Einfluss, wir dürfen sie also wohl auch hier in der Rechnung vernachlässigen.

Der Punkt, wo eine senkrecht auf der Axe des Cylinders errichtete Ebene diese schneidet, sey der Ursprung der Coordinaten und, wenn wir nur die Bewegung in dieser Ebene betrachten, in der die Theilchen durch keine äussern Kräfte sollicitirt werden, so werden die Differentialgleichungen bei (1) und (2):

$$\left. \begin{aligned} 0 &= \rho \left( u \frac{du}{dx} + v \frac{dv}{dy} \right) + \frac{dp}{dx} - \mu \left( \frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{d^2 u}{dy^2} \right) \\ 0 &= \rho \left( u \frac{dv}{dx} + v \frac{dv}{dy} \right) + \frac{dp}{dy} - \mu \left( \frac{d^2 v}{dx^2} + \frac{d^2 v}{dy^2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$0 = \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} \quad \dots \dots \dots (4).$$

Bezeichnen wir

$$r^2 = x^2 + y^2 \quad \dots \dots \dots (5)$$

woraus

$$\frac{dr}{dx} = \frac{x}{r} \quad \frac{dr}{dy} = \frac{y}{r} \quad \dots \dots \dots (6).$$

Es sey nun  $\psi$  eine Function des Abstandes des betrachteten Theilchens von der Axe des Cylinders, so müssen wir  $\psi$  so bestimmen, dass den Gleichungen bei (3) und (4) genügt wird.

Setzen wir

$$u = -y\psi \quad v = x\psi \quad \dots \dots \dots (7),$$



so ist

$$\left. \begin{aligned} \frac{du}{dx} &= -\frac{d\psi}{dr} \frac{xy}{r} & \frac{dv}{dx} &= \psi + \frac{x^2}{r} \frac{d\psi}{dr} \\ \frac{du}{dy} &= -\psi - \frac{y^2}{r} \frac{d\psi}{dr} & \frac{dv}{dy} &= \frac{d\psi}{dr} \frac{xy}{r} \end{aligned} \right\} (8).$$

Diese Werthe in die Gleichung bei (4) eingesetzt, genügen derselben. Bezeichnen wir

$$\zeta = \frac{dv}{dx} - \frac{du}{dy} = 2\psi + r \frac{d\psi}{dr} \quad (9),$$

so folgt:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\zeta}{dx} &= 3 \frac{x}{r} \frac{d\psi}{dr} + x \frac{d^2\psi}{dr^2} = \frac{d^2v}{dx^2} - \frac{d^2u}{dx dy} \\ \frac{d\zeta}{dy} &= 3 \frac{y}{r} \frac{d\psi}{dr} + y \frac{d^2\psi}{dr^2} = \frac{d^2v}{dx dy} - \frac{d^2u}{dy^2} \\ \frac{d^2\zeta}{dx^2} &= 3 \frac{y^2}{r^3} \frac{d\psi}{dr} + 3 \frac{x^2}{r^3} \frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{x^2}{r} \frac{d^3\psi}{dr^3} \\ &= \frac{d^2v}{dx^2} - \frac{d^3u}{dx^2 dy} \\ \frac{d^2\zeta}{dx^2} &= 3 \frac{x^2}{r^3} \frac{d\psi}{dr} + 3 \frac{y^2}{r^3} \frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{y^2}{r} \frac{d^3\psi}{dr^3} \\ &= \frac{d^2u}{dy^2} - \frac{d^3u}{dy^2 dx} \end{aligned} \right\} (10)$$

Dividiren wir die Gleichungen bei (3) durch  $\varrho$  und bezeichnen

$$\frac{\mu}{\varrho} = \mu'$$

so ist:

$$\begin{aligned} 0 &= u \frac{du}{dx} + v \frac{du}{dy} + \frac{1}{\varrho} \frac{dp}{dx} - \mu' \left( \frac{d^2u}{dx^2} - \frac{d^2u}{dy^2} \right) \\ 0 &= u \frac{dv}{dx} + v \frac{dv}{dy} + \frac{1}{\varrho} \frac{dp}{dy} - \mu' \left( \frac{d^2v}{dx^2} + \frac{d^2v}{dy^2} \right) \end{aligned}$$

Hieraus folgt durch Differentiation und Subtraction

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d}{dy} \left[ u \frac{du}{dx} + v \frac{du}{dy} - \mu' \left( \frac{d^2u}{dx^2} + \frac{d^2u}{dy^2} \right) \right] \\ &\quad - \frac{d}{dx} \left[ u \frac{dv}{dx} + v \frac{dv}{dy} - \mu' \left( \frac{d^2v}{dx^2} + \frac{d^2v}{dy^2} \right) \right]. \end{aligned}$$

Führen wir die Differentiation aus und führen die Werthe aus (10) ein, so wird



$$0 = -\mu' \left( \frac{d^2 \zeta}{dx^2} + \frac{d^2 \zeta}{dy^2} \right) \dots \dots (11)$$

$\zeta$  ist eine Function von  $r$  allein. Es ist

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\zeta}{dx} &= \frac{d\zeta}{dr} \frac{x}{r} \\ \frac{d^2 \zeta}{dx^2} &= \frac{d^2 \zeta}{dr^2} \frac{x^2}{r^2} + \frac{d\zeta}{dr} \frac{y^2}{r^3} \\ \frac{d\zeta}{dy} &= \frac{d\zeta}{dr} \frac{y}{r} \\ \frac{d^2 \zeta}{dy^2} &= \frac{d^2 \zeta}{dr^2} \frac{y^2}{r^2} + \frac{d\zeta}{dr} \frac{x^2}{r^3} \end{aligned} \right\} (12).$$

Hiernach wird die Gleichung bei 11:

$$0 = \frac{d^2 \zeta}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\zeta}{dr} \dots \dots (13)$$

Diese Gleichung ist zu integrieren. Es ist

$$\zeta = A' + B'lr \dots \dots (14).$$

Nach (9) ist

$$2\psi + r \frac{d\psi}{dr} = A' + B'lr \dots \dots (15).$$

Dieser Ausdruck ist nach  $\psi$  zu integrieren. Es ist:

$$2r\psi dr + r^2 d\psi = A'rdr + B'rlrdr,$$

woraus sich ergibt

$$r^2 \psi = A' \int r dr + B' \int r l r dr + C'.$$

Hieraus folgt:

$$\psi = A + Blr + C \frac{1}{r^2} \dots \dots (16)$$

In dieser Gleichung sind die Constanten zu bestimmen. Wenn ein Theilchen unendlich weit von der Axe entfernt ist, so kann für dasselbe die Winkelgeschwindigkeit nicht unendlich werden. Für  $r = \infty$  darf  $\psi$  nicht unendlich werden. Dieser Bedingung können wir nur dadurch genügen, daß wir in (16)  $B = 0$  setzen.

Um aus  $\psi$  die absolute Geschwindigkeit zu erhalten, müssen wir die Gleichung bei (16) auf beiden Seiten mit  $r$  multipliciren. Es ist

$$\psi r = Ar + \frac{C}{r}.$$



Damit wir aus dieser Gleichung für ein unendlich großes  $r$  keine unendliche absolute Geschwindigkeit erhalten, müssen wir auch  $A = 0$  setzen. Wir erhalten also aus (16) nach Bestimmung der Constanten:

$$\psi = \frac{C}{r^2} \dots \dots \dots (17)$$

Wir sehen also, daß die Winkelgeschwindigkeiten der Flüssigkeitstheilchen umgekehrt proportional sind den Quadraten der Abstände der Theilchen von der Drehungsaxe des Cylinders; die absolute Geschwindigkeit also der ersten Potenz dieser Abstände.

Die Winkelgeschwindigkeit der bewegten Flüssigkeit hängt auch nicht von dem Coëfficienten der inneren Reibung ab. In der Gleichung bei (11) ist nämlich  $\mu'$  herausgefallen. Diefs kann indessen, streng genommen, nur dann der Fall seyn, wenn der Cylinder unendlich lange Zeit gedreht worden ist. Die Zeit aber, die nöthig ist, damit die Bewegung sich bis zu einer bestimmten Stelle in der Flüssigkeit fortpflanze, ist jedenfalls von dieser Reibungsconstanten abhängig. Bei einer zäheren Flüssigkeit wird diese Zeit kürzer seyn, als bei einer flüssigeren.

Die ganze Rechnung galt für Flüssigkeiten; dennoch habe ich keinen Anstand genommen, sie auf die Luft zu übertragen, weil die Verschiedenheiten des Druckes in der Dichtigkeit vollkommen innerhalb der Beobachtungsfehler lagen, bei der Methode, die ich angewendet habe.

Der Apparat (Fig. 1 Taf. I), dessen ich mich bediente um die theoretischen Resultate zu prüfen, bestand aus drei Haupttheilen:

- 1) dem Cylinder, der gedreht wurde, verbunden mit einem Zählwerke;
- 2) der Verrichtung, um den Cylinder zu drehen;
- 3) der Torsionswaage, um den Druck der bewegten Luft gegen ein Kartenblatt zu messen.

Der Cylinder war 4' 11" 6" lang und im Durchmesser 18". Er war aus Brettern von Elsenholz gefertigt, die genau aneinandergeleimt waren, und war sehr sorgfältig ab-



gedreht. Die Oberfläche war mit Sandpapier abgerieben. Der Cylinder war senkrecht aufgestellt. Der obere Theil seiner Axe lief in einem Lager *a*, welches auf einem Balken *B* saß, der in den Wänden des Zimmers und durch Stützen hinlänglich befestigt war. Auf dem Holzblock *C*, der am Fußboden des Zimmers befestigt war, befand sich ein zweites Lager *b*, das das untere Ende der Axe der Walze aufnahm. Durch eine Schnecke *c*, die auf das untere Ende der Axe geschoben war, konnte das Rad *d* bewegt werden. Die Axe dieses Rades trug ein zweites Rad und einen Zahn, der das Rad *e* bewegte. Beide waren mit passenden Eintheilungen und festen Zeigern (*f*) versehen, so daß man an ihnen genau die Anzahl der Umgänge ablesen konnte, die der Cylinder in einer bestimmten Zeit machte.

Die Vorrichtung, mit der die Walze gedreht wurde, bestand aus einem hölzernen Gestell *D*, das durch eiserne Anker fest zusammengehalten wurde. Dieses trug die horizontale Axe *g* und die beiden verticalen *h* und *i*. Auf *g* saßen die beiden gußeisernen Schwungräder, deren Durchmesser 4' 6" betrug, und von denen jedes etwa 8 Centner wog. Durch die Kurbel *k* wurden diese Räder bewegt. Dadurch, daß immer zwei Männer drehten und außerdem die Räder so schwer waren, habe ich jede Ungleichmäßigkeit innerhalb einer Umdrehung wohl ziemlich vermieden. Auf der Axe *g* befand sich eine Furche, in diese schlug bei jedem Umgange eine Feder. In dem Zimmer befand sich ein Maelzel'sches Metronom, und da die Leute, die den Apparat bewegten, es nach einiger Uebung erreichten, daß die Schläge der Feder vollkommen mit denen des Metronomen zusammenfielen, konnte ich sicher seyn, daß der Cylinder längere Zeit hindurch mit gleichmäßiger Geschwindigkeit gedreht wurde. Durch zwei konische Zahnräder, von denen das eine *l* auf der Axe *g* befestigt war, wurde zunächst die Axe *h*, und dann, durch die beiden Räder *m* und *n*, auch die dritte Axe *i* bewegt. Das größere Rad auf dieser *o* war durch einen Riemen mit dem Rade *p* ver-



bunden, welches auf dem unteren Theile der Axe der Walze befestigt war.

Die Torsionswaage war auf dem dreirädrigen Wagen *F* errichtet. Das Rad *r* konnte mittelst des Hebels *ts* um die Axe *tr* gedreht werden. Hiedurch konnte die Waage leicht an jeden beliebigen Ort bewegt werden. Auf dem Wagen war ein Balken *G* senkrecht befestigt, und an diesem konnte der Rahmen *uu, ww*, auf- und abwärts geschoben werden, und durch die Schraube *vv*, in beliebiger Höhe gehalten werden. Zwischen *w* und *w*<sub>1</sub> war ein Silberdraht gespannt. Oben war er in eine Schraube eingeklemmt, die wiederum durch die Mutter bei *w* höher oder niedriger geschoben werden konnte.

Wie der Silberdraht unten befestigt wurde, sieht man an Fig. 2 auf Taf. I. Der Rahmen hat bei *abcd* eine kreisförmige Durchbohrung. In dieser kann der Holzcyylinder *abcdefgh* gedreht werden. In seiner Erweiterung hat dieser Cylinder ein rundes Loch *ghik*, in dem der zweite Cylinder *ekghifml* gedreht werden kann. Beide sind in der Richtung *on* durchbohrt. Durch diese Durchbohrung geht der Silberdraht und ist auf eine bei *n* befestigte Nadel aufgewickelt. Der obere Cylinder trägt eine Nadel *bap*, die auf einer Kreistheilung spielt.

Je nachdem nun die Feder *r* die beiden Cylinder zusammenpresste oder nicht, konnte der Silberdraht tordirt werden und zugleich die Nadel *bp* bewegt werden oder nicht. Diese Vorrichtung diente dazu, die Nadel auf 0 zu bringen, wenn das Kartenblatt *y* der Torsionswaage sich in der Ebene des Rahmens befand. Dieses war an einem Draht *x* befestigt (Fig. 1 Taf. I), der an dem anderen Ende *a* einen kleinen Magneten und das kleine Laufgewicht *β* trug; *a* gegenüber befindet sich der grössere Magnet *γ*, der auf dem Gelenk *δε* befestigt, leicht in die Höhe gedreht werden konnte. Die beiden Magnete dienten dazu, die Karte *y* in ihre Anfangslage, in die Ebene des Rahmens, zu ziehen, und in dieser festzuhalten.

Beim Beginn eines Versuches war der Draht so tordirt,



dafs das Kartenblatt in der Ebene des Rahmens sich befand, und die Nadel auf 0 zeigte. Der gröfsere Magnet war entfernt. Sobald der Wagen in die bewegte Luft gefahren war, wurde das Kartenblatt von dieser fortgerissen, dann wurde der Silberdraht so lange tordirt, bis das Kartenblatt in seine anfängliche Lage zurückkehrte. Es war aber nicht zu verhindern, dafs abwechselnd die bewegte Luft und die Torsion des Drahtes das Kartenblatt aus dieser Lage wiederum herauswarf. Es wurde also so lange tordirt, bis die Ausschläge des Kartenblattes in einer gewissen Zeit in dem einen Sinne so grofs waren, wie in dem anderen. Die Zahl die dann die Nadel zeigte wurde notirt.

Zuerst überzeugte ich mich davon, dafs der Druck der Luft gegen das Kartenblatt, bei gleichen Abständen von der Walze und vom Boden, um den Cylinder herum gleich blieb, dafs also keine Strömungen im Zimmer die Bewegung der Zahlen alterirten. Einige Zahlen sind in der folgenden Tabelle vereinigt.

Tabelle I.

Abstand des Kartenblattes von der Walze	Abstand des Kartenblattes von der mitt- leren Ebene	Torsions- winkel 1.	Torsions- winkel 2.	Differenzen
8"	— 6	72°	73°	+ 1
	— 2	99	105	+ 6
	+ 10	65	57	— 8
	+ 21	15	13	— 2
13"	— 1	65	65	± 0
	— 5	35	45	+ 10
	— 9	17	25	+ 8
	+ 3	120	116	— 4
12"	+ 7	110	95	— 15
	+ 11	45	50	+ 5

Die Torsionswinkel 2 wurden gefunden, nachdem der Wagen 30 bis 45 Grad um die Axe der Walze gedreht worden war. Die Geschwindigkeit des Cylinders war gröfser (sie betrug 6,3 Umdrehungen in der Sekunde), als das Kartenblatt 12" von der Walze abstand, als da es 8" und 13"



entfernt war. Die größte Anzahl Umdrehungen, die ich mit dem Apparate erhalten konnte, waren etwa zwölf in der Sekunde. Bei dieser Geschwindigkeit zitterte indessen der Apparat und das ganze Zimmer.

Der Wagen wurde bei den Versuchen stets so gestellt, daß die Ebene des Rahmens mit den Ebenen zusammenfiel, die durch die Axe der Walze gelegt werden können.

Die Ebene, die senkrecht auf der Axe der Walze errichtet werden kann und diese halbirt, wollen wir die mittlere Ebene nennen.

Von jetzt ab wurden die Messungen nur auf eine Verticalebene beschränkt. Drei Schienen wurden auf dem Fußboden befestigt  $\varphi$ ,  $\eta$ ,  $\vartheta$  (Fig. 1 Taf. I), auf deren jeder sich ein Rad des Wagens bewegte. Eine Schiene war mit einem Maafsstabe versehen und der Wagen mit einem Zeiger. Stand dieser auf Null, so war das Kartenblatt I" vom Cylinder entfernt.

Darauf wurde untersucht, ob einem jeden Punkte oberhalb der mittleren Ebene, ein anderer unterhalb derselben, entspräche, wo die Geschwindigkeiten gleich sind, oder nicht. Die gefundenen Zahlen sind in der Tabelle II zusammengestellt. Der Cylinder machte 6,4 Umdrehungen in der Sekunde.

Tabelle II.

Abstand des Kartenblattes vom Cylinder	Abstand des Kartenblattes von der mittleren Ebene	Torsionswinkel oberhalb der mittleren Ebene	Torsionswinkel unterhalb der mittleren Ebene	Differenzen
1"	$\pm 0''$	500°	486°	- 14°
	$\pm 2$	440	445	+ 5
	$\pm 4$	398	400	+ 2
	$\pm 6$	368	366	- 2
	$\pm 8$	350	349	- 1
	$\pm 10$	334	332	- 2
	$\pm 12$	325	323	- 2
	$\pm 14$	315	316	+ 1
	$\pm 16$	304	302	- 2
	$\pm 10$	142	142	$\pm 0$
5"				



Abstand des Kartenblattes vom Cylinder	Abstand des Kartenblattes von der mittleren Ebene	Torsionswinkel oberhalb der mittleren Ebene	Torsionswinkel unterhalb der mittleren Ebene	Differenzen
7"	$\pm 6''$	110°	104°	— 6°
9"	$\pm 0$	130	129	— 1
	$\pm 2$	112	109	— 4
	$\pm 4$	106	108	+ 2
	$\pm 6$	101	88	— 13
11"	$\pm 0$	108	111	+ 3
	$\pm 2$	98	95	— 3

Diese Zahlen zeigen, daß die Curven, die die Punkte verbinden, in denen der Druck der Luft gegen das Kartenblatt gleich ist, symmetrisch liegen gegen die Linie, in der die mittlere Ebene von der des Rahmens geschnitten wird.

Eine Flamme, die an einen der Ränder der Walze gebracht wurde, bewegte sich nicht. An ihnen ist also die Luft in Ruhe. Das Kartenblatt gab noch einen geringen Ausschlag, da es, zum Theil wenigstens, noch in die bewegte Luft hineinragte.

Durch die Flamme konnte ich mich ebenfalls davon überzeugen, daß von den Rändern der Walze die Luft nach der mittleren Ebene hinströmt und sich dort wieder von der Walze entfernt. Diese Strömungen waren von keinem Einfluß auf die Messungen; denn da nur gemessen wurde während das Kartenblatt sich in der Ebene der Ränder des Cylinders befand, so trafen diese Strömungen nur die hohe Kante des Blattes.

Bei den Versuchen der folgenden Tabelle machte die Walze 6,4 Umdrehungen in der Sekunde. Unter 24 Ausschlägen des Kartenblattes, die ich jedesmal beobachtete, mußten fast immer 12 im Sinne der bewegten Luft, 12 im Sinne der Torsion seyn.







Die Curven die die Punkte, an denen der Druck gegen das Kartenblatt gleich ist, verbinden, sind Fig. 3 Taf. I gezeichnet. Die Zahlen, die daselbst horizontal und vertical verzeichnet sind, bedeuten dasselbe wie die Zahlen in der horizontalen und verticalen Colonne der Tabelle III. Die Zahlen, die bei den Curven stehen, bezeichnen die Torsionsgrade, die dem an allen Theilen der Curve bestehenden Drucke entsprechen. An den Punkten, wo sich zwei gerade Linien schneiden, wurden die entsprechenden Zahlen der Tabelle III geschrieben, und die gleichen Zahlen durch Curven verbunden.

Kehren wir jetzt zu der Gleichung bei (16) zurück:

$$\psi = A + Btr + C \frac{1}{r^2}.$$

Jene Gleichung bezog sich auf alle Ebenen die vertical auf der Axe des unendlichen Cylinders errichtet sind. Bei unseren Versuchen entspricht indessen nur eine Ebene diesen Bedingungen, nämlich die mittlere; denn in ihr heben sich alle Wirkungen der Ränder des Cylinders auf.

Um die Constanten der Gleichung (16) zu berechnen, wurden die Zahlen aus denen in Tabelle III für die mittlere Ebene verzeichneten ausgewählt, die am leichtesten bestimmt wurden. Es sind die von 18 bis 51. Die übrigen konnten nicht in demselben Grade genau gemessen werden, theils wegen der zu heftigen, theils wegen der zu schwachen Bewegung der Luft. Nach der Methode der kleinsten Quadrate fand ich für die Constanten der Gleichung bei (16)

$$\psi = 0,1920 - 0,0584 tr + 215,36 \frac{1}{r^2}. \quad (18).$$

Die Zahlen für die Winkelgeschwindigkeiten sind auf folgende Weise gefunden worden. Die beobachteten Zahlen für die Torsion wurden radicirt, weil der Widerstand, den ein Körper einem anderen bewegten leistet, proportional ist dem Quadrate der Geschwindigkeit desselben. Die Wurzel wurde dann durch die Entfernung des Kartenblattes von der Axe des Cylinders getheilt, damit man aus der



absoluten Geschwindigkeit die Winkelgeschwindigkeit erhalte. Damit man leichter sieht, bis wieweit die nach der Formel bei (18) berechneten Werthe der  $\psi$  mit denen aus den Beobachtungen direct berechneten übereinstimmen, sind sie in Tabelle IV einander gegenübergestellt worden:

Tabelle IV.

Abstand des Kartenblattes von der Axe der Wälze	Beobachtete Werthe der Torsion	Werthe von $\psi$ aus den Beobachtungen berechnet	Werthe von $\psi$ aus der Formel (18) berechnet	Differenzen
19"	130	0,6001	0,6162	— 0,0161
21	108	0,4949	0,5022	— 0,0073
23	97	0,4282	0,4156	+ 0,0126
25	85	0,3688	0,3483	+ 0,0205
27	70	0,3099	0,2947	+ 0,0151
29	51	0,2463	0,2513	— 0,0050
31	44	0,2140	0,2155	— 0,0015
33	40	0,1917	0,1854	+ 0,0063
35	32	0,1616	0,1600	+ 0,0016
37	28	0,1430	0,1382	+ 0,0048
39	22	0,1203	0,1194	+ 0,0009
41	17	0,1006	0,1031	— 0,0025
43	13	0,0839	0,0888	— 0,0049
45	11	0,0737	0,0760	— 0,0023
47	10	0,0673	0,0647	+ 0,0026
49	9	0,0612	0,0534	+ 0,0078
51	7	0,0519	0,0450	+ 0,0069

Wir sehen, daß die Coëfficienten  $A$  und  $B$  nicht viel von 0 verschieden sind; wir können daher auch hier

$$A = B = 0$$

setzen. Diefß stimmt vollkommen mit der vorher entwickelten Theorie. Wir finden dann für den Werth

$$C = 201,28.$$

In der fünften Tabelle sind die Werthe von  $\psi$ , die aus der Gleichung

$$\psi = 201,28 \frac{1}{r^2} \dots \dots \dots (19)$$

gefunden sind, mit den aus den Beobachtungen erhaltenen verglichen.



Tabelle V.

Abstände	$\psi$ aus den Versuchen berechnet	$\psi$ nach der Formel (19) berechnet	Differenzen
19"	0,6001	0,5576	+ 0,0425
21	0,4949	0,4565	+ 0,0384
23	0,4282	0,3805	+ 0,0477
25	0,3688	0,3221	+ 0,0467
27	0,3099	0,2762	+ 0,0337
29	0,2463	0,2393	+ 0,0070
31	0,2140	0,2096	+ 0,0044
33	0,1917	0,1848	+ 0,0069
35	0,1616	0,1643	— 0,0027
37	0,1430	0,1469	— 0,0039
39	0,1203	0,1323	— 0,0120
41	0,1006	0,1170	— 0,0164
43	0,0839	0,1089	— 0,0250
45	0,0737	0,0994	— 0,0257
47	0,0673	0,0912	— 0,0239
49	0,0612	0,0829	— 0,0217
51	0,0519	0,0773	— 0,0254

In der mittleren Ebene sind also die Winkelgeschwindigkeiten der Luft umgekehrt proportional dem Abstände des Kartenblattes von der Axe, die absolute Geschwindigkeit also proportional der ersten Potenz des Abstandes.

Die geringe Differenz und besonders die nicht alternierenden Vorzeichen derselben möchten wohl ihre Ursache darin haben, daß etwa 9' vom Cylinder entfernt die Zimmerwand sich befand. Diese wird die Luft in ihrer Bewegung auf dieselbe Weise hemmen, wie der Cylinder sie in Bewegung setzt. Die Beobachtungen müssen also zu klein ausfallen, was auch in der That stattfand.

Um das Gesetz zu finden, das die Winkelgeschwindigkeit der Luft mit der des Cylinders verbindet, habe ich drei Beobachtungsreihen bei verschiedenen Geschwindigkeiten gemacht, deren Resultate in Tabelle VI zusammengestellt sind.



Tabelle VI.

Abstände des Kar- tenblattes von der Axe	Der Cylinder machte 6,3 Umdrehungen in 1".		Der Cylinder machte 9,3 Umdrehungen in 1".		Der Cylinder machte 11,3 Umdrehungen in 1".	
	Beobach- tete Tor- sion	$\psi_1$	Beobach- tete Tor- sion	$\psi_2$	Beobach- tete Tor- sion	$\psi_3$
19°	100°	0,5263	245°	0,8238	310°	0,9267
21	87	0,4442	210	0,6900	240	0,7377
23	72	0,3689	165	0,5585	215	0,6375
25	63	0,3175	130	0,4561	180	0,5366
27	56	0,2772	120	0,4057	160	0,4685
29	45	0,2313	115	0,3698	140	0,4080
31	35	0,1908	100	0,3226	128	0,3650
33	27	0,1575	93	0,2875	112	0,3207
35	22	0,1340	83	0,2603	103	0,2900
37	20	0,1209	68	0,2229	93	0,2606
39	18	0,1088	55	0,1902	85	0,2364
41	15	0,0945	48	0,1690	76	0,2126
43	13	0,0839	42	0,1507	65	0,1875
45	9	0,0667	34	0,1296	58	0,1692
47	8	0,0602	28	0,1126	51	0,1519
49	7	0,0540	25	0,1020	46	0,1384
51	5	0,0438	23	0,0940	35	0,1160

Wenn wir alle Werthe der  $\psi$  addiren, erhalten wir:

$$\Sigma\psi_1 = 3,28 \quad \Sigma\psi_2 = 5,345 \quad \Sigma\psi_3 = 6,2.$$

Es ist beinahe

$$\frac{3,3}{6,3} = \frac{5,3}{9,3} = \frac{6,2}{11,3},$$

wo im Nenner die zu den  $\psi$  gehörigen Geschwindigkeiten der Walze stehen. Es ist also die Geschwindigkeit der Luft proportional der des Cylinders.

Zum Schlusse sey es uns gestattet, die Hauptresultate hinzustellen.

1) Wenn wir einen Cylinder drehen, so hängt nach einer kurzen Zeit die Geschwindigkeit der Luft nicht mehr von der Constanten der inneren Reibung ab.

2) Von den Rändern der Walze strömt die Luft der mittleren Ebene zu. Hier verläßt sie die Walze wieder. An den Rändern selbst ist die Winkelgeschwindigkeit der Luft gleich Null.



3) In der mittleren Ebene ist die Winkelgeschwindigkeit an einem Punkte umgekehrt proportional dem Quadrate des Abstandes desselben von der Drehungsaxe.

4) Die Winkelgeschwindigkeit der Luft ist der der Walze proportional.

---

II. *Ueber das Verhalten der Chromsäure und der Uebermangansäure gegen die niederen Oxydationsstufen des Eisens, Arsens und Antimons;*  
*von F. Kessler.*

---

Im 95. Bande dieser Annalen S. 204 bis 225 beschrieb ich eine Methode, nach welcher man Arsen und Antimon in Verbindungen vermittelt Chromsäure und Eisenoxydul bestimmen kann. Diese Methode habe ich angewendet, um in einer im 113. Bande dieser Annalen, S. 134 bis 155, erschienenen Abhandlung die Atomgewichte des Arsens, Antimons und Chroms festzustellen.

Zwischen dem Erscheinen der genannten beiden Theile meiner Untersuchungen sind von mehreren Seiten gegen die Genauigkeit des von mir gegebenen analytischen Verfahrens Einwürfe erhoben worden, welche ich bei der Abfassung des zweiten Theiles nicht unerwidert gelassen haben würde, wenn sie mir sämmtlich zu jener Zeit bekannt gewesen wären. Es haben sich namentlich Mohr (Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode, Aufl. 1 S. 371), Fresenius (Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, Aufl. 4 S. 264, 273, 768), Lenssen (Journal für praktische Chemie, Bd. 78 S. 197 und 198) gegen die Methode ausgesprochen. Nun hat zwar keiner der genannten Chemiker seine Behauptungen durch directe Versuche unterstützt, sondern, so weit überhaupt Versuche angestellt wurden, hat man es



für hinreichend befunden, aus ähnlichen Methoden Schlüsse nach der Analogie zu ziehen. Ich brauchte deshalb zur Vertheidigung gegen jene Einwürfe eigentlich nur auf das Unzureichende der Beweisführung aufmerksam zu machen. Indessen bin ich dadurch veranlaßt worden, zunächst das von mir gegebene Verfahren in seiner ursprünglichen Gestalt von Neuem zu prüfen und positive Beweisgründe für die Richtigkeit desselben vorzulegen. Sodann, eingehend auf die Abänderungen, welche Hr. Lenssen an diesem Verfahren gemacht und es auf widersinnige Weise zu einem ungenauen gestempelt, habe ich mich mit den Reactionen der Uebermangansäure auf Eisenoxydul, arsenige Säure und Antimonoxyd, so wie mit dem Einflusse der Weinsteinsäure auf diese Reactionen beschäftigt.

Die hierbei gemachten Erfahrungen können zusammengefaßt werden in den nachstehenden Sätzen, welchen im weiteren Verlaufe dieser Mittheilungen die Belege folgen.

1. Eisenoxydul und Chromsäure zerlegen sich bei Gegenwart sowohl von Salzsäure als von Schwefelsäure innerhalb weiter Gränzen der Verdünnung in constantem Verhältniß.

2. Die Oxydation der arsenigen Säure durch Chromsäure in schwefel- oder salzsauren Auflösungen wird, wenn das Mengenverhältniß des Wassers zur Säure eine leicht innezuhaltende Gränze nicht übersteigt, bei einem kleinen durch Zurtückmessen mittelst Eisenoxydul zu findenden Ueberschuss von Chromsäure in kurzer Zeit, einer halben Minute, vollendet. Bei größerer Verdünnung wird, um die Oxydation zu beenden, ein größerer Ueberschuss von Chromsäure oder längere Zeit erfordert.

3. Antimonoxyd verhält sich gegen Chromsäure analog der arsenigen Säure, mit dem Unterschiede, daß es sich in concentrirten Lösungen etwas schneller, in verdünnten langsamer als jene oxydirt.

4. Arsenige Säure und Antimonoxyd in salzsaurer Auflösung werden durch den Sauerstoff der Luft nicht bemerkbar oxydirt.



5. Eisenoxydul und Uebermangansäure zerlegen sich bei Gegenwart von Schwefelsäure in fast constantem Verhältniß, d. h. bei gleichen Verdünnungen erhält man gleiche Resultate, bei wechselnden sehr wenig differirende. Bei Gegenwart von Salzsäure jedoch wird ein Theil der Uebermangansäure durch die Oxydation des Eisenoxyduls disponirt, sich mit Salzsäure zu Chlor und Manganoxyd zu zerlegen. Daher stimmen in diesem Falle schon die bei gleichen Verdünnungen erhaltenen Resultate nicht immer überein, bei wechselnden differiren sie erheblich. Durch die Gegenwart schwefelsaurer Salze läßt sich die in salzsauren Lösungen anomale Zersetzung zum grofsen Theil, aber nicht vollständig heben.

6. Arsenige Säure wird durch Uebermangansäure vollständig und in kürzerer Zeit als durch Chromsäure oxydirt. Die Uebermangansäure wird dabei theils zu Oxydul, theils zu Oxyd reducirt. Das Verhältniß, in welchem beide Oxydationsstufen entstehen, ist theils von der Concentration, theils von der Art des Zusammentretens des Oxydations- und Reductionsmittels abhängig; daher die Reaction zu einer volumetrischen Bestimmung des Arsens nicht geeignet. Bei Gegenwart von Schwefelsäure kann man jedoch durch doppeltes Zurückmessen mittelst Eisenoxydul und Uebermangansäure die arsenige Säure genau bestimmen.

7. Antimonoxyd und Uebermangansäure zerlegen sich in stark salzsauren Auflösungen innerhalb hinreichend weiter Gränzen vollständig zu Antimonsäure und Manganoxydul. Sind aber Wasser und Säure in solchem Verhältniß vorhanden, dafs die Lösungen sich nahe demjenigen Punkte befinden, wo durch weitere Verdünnung eine Zersetzung des Antimonchlorids eintritt, so wird einerseits nicht die ganze Menge des Antimonoxyds oxydirt, andererseits die Uebermangansäure zu einem sehr kleinen Theile zu Manganoxyd reducirt; wodurch Fehler in entgegengesetzter Richtung entstehen können.

8. Die Gegenwart der Weinsteinssäure übt auf die meisten der vorher erwähnten Processe einen mehr oder we-



niger störenden Einfluss aus. Insbesondere ist dieser bei der Reaction zwischen Eisenoxydul und Chromsäure so groß, dass die Wirkung der Weinsteinsäure in den unter 2. und 3. angeführten Fällen nicht näher untersucht werden kann.

9. Antimonoxyd und Uebermangansäure zerlegen sich jedoch bei Gegenwart von nur soviel Weinsteinsäure als im Brechweinstein und den analog zusammengesetzten Salzen mit Antimonoxyd verbunden vorkommt, in salzsauren Auflösungen innerhalb gewisser Gränzen der Verdünnung vollkommen normal; daher das Antimonoxyd in diesen Verbindungen direct durch Uebermangansäure bestimmt werden kann.

Ehe ich zur Beschreibung der Versuche übergehe, bemerke ich über die bei Anstellung derselben getroffenen Maafsregeln noch Folgendes.

Um mit Lösungen von absolut bestimmtem Gehalt zu arbeiten ist erstens die Anwendung chemisch reiner Substanzen, dann die genaue Uebereinstimmung der verschiedenen Mefsgefäße unter einander, endlich eine sehr sorgfältige Aufbewahrung der einmal hergestellten Flüssigkeiten erforderlich. Da es aber bei der vorliegenden Arbeit nur auf eine Vergleichung von in nahezu derselben Zeit, d. h. in einem Raume von 4 bis 5 Stunden, angestellten Versuchen ankam, so glaubte ich von obigen Bedingungen absehen und mich mit einer relativen Titerstellung begnügen zu dürfen. Nur habe ich mich davon überzeugt, dass die angewendete Schwefelsäure und Salzsäure frei von reduzierenden oder oxydierenden Substanzen waren, und durch eine besondere Versuchsreihe (vgl. §. 5 Sept. 24), dass das meistentheils zu den Verdünnungen gebrauchte Wasser (aus der hiesigen Leitung) keinen Unterschied gegen frisch destillirtes Wasser zeigte. Auch wurde die Uebereinstimmung der verschiedenen Theile jeder einzelnen Burette unter sich durch eine 1 CC. Pipette controlirt.

Um aber die Stärke der gebrauchten Flüssigkeiten an-



nähernd anzugeben, bezeichne ich dieselben in der von Mohr eingeführten Weise. Beispielsweise bedeutet »Zehntel Arsenlösung« eine solche, von welcher 1 CC. so viel Sauerstoff aufnimmt, als im Stande ist *ungefähr* ein Zehntel Milligramm Wasserstoff zu oxydiren usw., und ist es nur dem Nichteinhalten oben genannter Bedingungen zuzuschreiben, wenn an einem Tage 10 CC. der »Zehntel Arsenlösung« 19,69 CC. Chromsäurelösung, 10 CC. der »Zehntel Eisenlösung« dagegen 20,075 CC. verbrauchten.

Der Kürze wegen bezeichne ich ferner mit

*Schwefelsäure* eine Mischung von 1 Volum reinem Hydrat mit 4 Volum Wasser, spec. Gew. 1,23;

*Salzsäure* reine Chlorwasserstoffsäure, spec. Gew. 1,12;

*Zehntel Eisenlösung* eine Lösung von 5,65 Gramm Eisendraht in 100 CC. obiger Schwefelsäure, filtrirt und auf 1 Liter verdünnt;

*Vierzigstel und Fünfzigstel Eisenlösung oder Hülfeisenlösung* die vorige auf ungefähr das vier-, resp. fünffache verdünnt;

*Zehntel Arsenlösung* eine Lösung von 3 Gramm käuflicher arseniger Säure in 60 CC. Salzsäure auf 600 CC. verdünnt;

*Zehntel Antimonlösung* eine Auflösung von 5,4 Gramm officinellem (eigentlich nur 4,5 Gramm reinem) Antimon-oxyd in 200 CC. Salzsäure auf 600 CC. verdünnt;

*α Manganlösung* eine mit etwas überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von Chameleonschmelze; letztere erhalten aus 2 Th. Braunstein, 2 Th. Aetzkali, 1 Th. chlorsaurem Kali;

*β Manganlösung* dieselbe von, ohne chlorsaures Kali dargestellter, Chamaeleonschmelze;

*γ Manganlösung* eine zu dem jedesmaligen Zwecke beliebig verdünnte Lösung von 3 Gramm reinem übermangansaurem Kali und 10 CC. obiger Schwefelsäure.

*Weinsteinsäurelösung* eine Lösung von 3,75 Gramm krystallisirter Säure auf 100 CC. verdünnt.



Unter den nicht weiter benannten Zahlen sind Cubiccentimeter zu verstehen.

Die constanten Mengen der Zehntellösungen wurden immer in, vorher mit der bezüglichen Lösung ausgespülten, Vollpipetten abgemessen.

### §. 1. Eisenoxydul und Chromsäure.

Die Reaction dieser beiden Stoffe bildet die Grundlage der hier zu prüfenden Methoden. Es ist deshalb wichtig, zu ermitteln, ob die Zersetzung bei allen das gewöhnliche Maafs nicht überschreitenden Verdünnungen mit gleicher Vollständigkeit eintrete.

Ich habe bereits früher hierauf bezügliche Versuche bei Gelegenheit einiger Bemerkungen über die Zinnoxidul-Chromsäure-Reaction (Pogg. Ann. Bd. 96 S. 338) veröffentlicht. Es wurden dabei zu Mischungen von 20 Salzsäure mit 100, resp. 500 Wasser 5 CC. einer Eisenlösung, deren Titer etwa zwei Fünftel war, gesetzt, und die Menge der zur Oxydation erforderlichen Chromsäure ermittelt, sodann wieder 5 CC. Eisenlösung u. s. f., bis im Ganzen je 50 CC. Eisenlösung verbraucht waren. Der Chromsäureverbrauch ergab sich als durchgehends constant.

Indem ich aber nun die Lösungen mindestens  $2\frac{1}{2}$  mal so verdünnt anwendete und die Ablesung (Schätzung) von 0,1 auf 0,05 CC. verschärfte, konnte die Regelmässigkeit der Zersetzung von Neuem geprüft werden. Auch habe ich die Constatirung der Beendigung der Reaction zu einer sicherern gemacht.

Zunächst nehme ich die, natürlich frisch bereitete, Kaliumeisencyanidlösung so verdünnt, dafs die Intensität der gelben Färbung merklich abnimmt und dafs, wenn ein Tropfen davon mit der gewöhnlichen Menge der Eisenoxydul-freien Lösung auf der Palette vermengt wird, die Mischung farblos erscheint. Nun erfordert bei sehr wenig Eisenoxydul enthaltenden Lösungen die Entstehung des Berlinerblau-Niederschlags einige Zeit; doch aber werden nach sehr langem Warten, auch wenn alles Eisenoxydul in Oxyd über-



gegangen ist, die Proben von selbst blau. Die hieraus hervorgehende Unsicherheit vermeidet man, wenn man nach dem Punkte der scheinbar vollständigen Oxydation des Eisens noch etwa 0,5 CC. der Chromsäurelösung, sodann wieder tropfenweise Eisenlösung hinzugefügt, indem man nach jedem Tropfen, oder, falls das Volum der zu prüfenden Flüssigkeit gröfser ist, nach je zwei oder drei Tropfen eine Probe macht. In Folge dessen haben die am wenigsten Eisenoxydul enthaltenden Proben die meiste Zeit um blau zu werden, und, nachdem der Punkt der Neutralität schon überschritten ist, hat man eine Reihe Proben vor sich, von welchen die ersten farblos, sodann eine schwach blau und die folgenden dunkler sind. Man rechnet dann soviel von dem Stande der Eisenlösung ab, als der Menge der Tropfen entspricht, welche nach der letzten farblosen Probe hinzugefügt sind. (In Folge dieses Abzugs erscheinen hier häufig bei den Zahlen der Hulfseisenlösung in der zweiten Decimalstelle alle möglichen Ziffern, während in der That nur 0 oder 5 an der Burette geschätzt wurden). Der Werth eines Tropfens läfst sich, wenn die Ausflufsröhre befettet ist, mit grofser Schärfe aus einer gröfseren Anzahl derselben bestimmen.

Ich habe also hier immer mit der Hulfseisenlösung zu Ende gemessen und auch eine solche stets zur Bestimmung des Titors der Zehntel Eisenlösung benutzt.

August 13.		Beobachtet		Gefunden	
Wasser	Salzsäure	Fünfzigstel Eisenlösung	Chromlösung	50 Fünfzigst. Eisen aeq. Chromlösung	
100	10	49,8	19,45	19,53	Mittel 19,51
100	10	50,0	19,50	19,50	
200	10	49,9	19,40	19,44	19,46
200	10	49,9	19,45	19,49	
400	10	50,0	19,45	19,45	19,43
400	10	50,1	19,45	19,41	
August 18.					
100	20	25,2	10,15	20,14	20,14
100	20	51,5	20,60	20,20	
100	20	50,3	20,20	20,08	



August 18.		Beobachtet		Gefunden
VVasser	Salzsäure	Fünfzigstel Eisenlösung	Chromlösung	50 Fünfzigstel Eisen aeq. Chromlösung
200	10	51,6	20,75	20,11
200	10	50,1	20,05	20,01
				Mittel 20,06
Sept. 4. Schwefelsäure				
50	20	51,1	20,65	20,21
100	10	51,5	20,85	20,25.

September 5		Beobachtet		Gefunden
VVasser	Salzsäure	Zehntel Eisenlösung	Vierzigstel Chromlösung	1 Vierzigstel Eisen aeq. Chromlösung
50	10		7,10	14,13
100	10		7,70	15,24
200	10		6,50	12,94
				Mittel 0,503
Schwefelsäure				
50	10		8,05	15,93
100	10		4,25	8,33
200	10		8,05	15,98
				Mittel 0,504
Salzsäure				
100	20	10	20,65	1,11
200	10	10	20,35	0,56
				Mittel 20,10
Schwefelsäure				
100	20	10	20,10	0,03
200	10	10	20,35	0,59
				Mittel 20,05.

Da die ferneren wesentlich dasselbe Resultat ergeben den Versuchsreihen dieser Art, wie auch schon die von Sept. 5 lediglich Hilfsbestimmungen zu anderen Zwecken waren, so breche ich hier die Mittheilung derselben ab und erwähne mit Uebergang des Details nur das Gesamteresultat jeder Reihe an den bezüglichen Stellen.

Vergleicht man die Zahlen der Endcolumnne jeder Reihe unter sich, so zeigt sich, daß die vorkommenden Differenzen völlig in das Bereich der Beobachtungsfehler fallen. Es ist also die Eisenoxydul-Chromsäure-Reaction sowohl



bei verschiedenen Verdünnungen als auch bei verschiedenen Säuren in hohem Grade constant.

Sie ist jedoch, wenn man genaue Bestimmungen verlangt, nicht gut anwendbar in dem Falle, wo man das Eisen, ursprünglich als Oxyd gelöst, durch metallisches Zink zu Oxydul reducirt hat. Die Gegenwart des Zinksalzes stört die Kaliumeisencyanid-Reaction, insofern sie bei geringen Mengen von Eisenoxydul die Entstehung grau gefärbter Niederschläge veranlaßt. Es dürfte sich deshalb für die Titrirung von Eisenverbindungen mittelst Chromsäure besser diejenige Reductionsmethode eignen, welche ich früher (Pogg. Ann. Bd. 95 S. 223) vorgeschlagen habe. Nach dieser wird eine concentrirte salzsaure Auflösung von Zinnchlorür tropfenweise zu der Eisenoxydlösung, bis diese farblos geworden ist, gesetzt und der kleine Ueberschuss von Zinnchlorür in Chlorid verwandelt durch eine, am besten fast gesättigte, Auflösung von Quecksilberchlorid in Salzsäure, welche man in solcher Menge zu nehmen hat, daß sich nicht erst Quecksilber, sondern sogleich Quecksilberchlorür bilde. Weder die gelöste Zinnsäure noch das suspendirte Quecksilberchlorür stört im Mindesten die Kaliumeisencyanidreaction. Die Genauigkeit der Methode habe ich a. a. O. durch eine, wie ich glaube, hinreichende Anzahl von Versuchen belegt.

## §. 2. Arsenige Säure und Chromsäure.

Ueber die Zersetzung dieser beiden Stoffe habe ich bereits früher ausführliche Versuche angestellt, und mittelst derselben (Pogg. Ann. Bd. 95 S. 204 bis 211) nachgewiesen, daß, wenn man das aus der Eisenoxydul-Chromsäure-Reaction mit Hülfe des Sauerstoffgehaltes des chloresauren Kalis berechnete Atomgewicht des zweifach chromsauren Kalis,  $\text{KO}, 2\text{CrO}_3 = 147,32$ , zu Grunde legt, aus der Arsenigsäure-Chromsäure-Reaction das Atomgewicht des Arsens,  $\text{As} = 75,08$ , also sehr nahe gleich dem allgemein als richtig angenommenen, sich ergibt. Wenngleich das damals von mir gefundene Atomgewicht des Chroms erst



neuerlich von Mohr (Chem. Centralbl. 1861, S. 154) und von Siewert (Zeitschrift für d. ges. Naturwissensch. 1861, S. 530) bestätigt worden ist, so hätten doch die allgemeinen Resultate, meiner Ansicht nach, zunächst ein günstiges Vorurtheil für die Genauigkeit der Bestimmung der arsenigen Säure durch Chromsäure erwecken und mindestens zu einer unparteiischen Prüfung auffordern sollen. Dagegen hat Hr. Mohr (Titrimethode Aufl. 1, S. 371) bald nach der Bekanntmachung meiner Methode folgende Mängel derselben hervorgehoben: »Man muß, um die Oxydation der arsenigen Säure zu vollenden, entweder längere Zeit warten oder erwärmen«, ferner »die Ueberführung des Schwefelarsens in arsenige Säure ist vorausgesetzt aber nicht nachgewiesen, da der Verfasser von arseniger Säure ausgeht«. Nun habe ich aber, was den zweiten Vorwurf betrifft, durch die Versuche (31) bis (40) gezeigt, daß Schwefelarsen, mag es nun aus der Auflösung einer gewogenen Menge von arseniger Säure entweder direct durch HS als  $\text{AsS}_3$  gefällt, oder, nachdem die  $\text{AsO}_3$  durch  $\text{CrO}_3$  in  $\text{AsO}_5$  übergeführt war, als  $\text{AsS}_3 + x\text{S}$  niedergeschlagen, oder, nachdem die  $\text{AsO}_3$  durch Digestion mit gelbem Schwefelammonium in  $3\text{AmS}$ ,  $\text{AsS}_3$  übergeführt war, als  $\text{AsS}_3 + x\text{S}$  abgeschieden, oder mag es direct als getrocknetes dreifach Schwefelarsen abgewogen worden seyn: immer durch eine salzsaure Auflösung von Quecksilberchlorid vollständig in arsenige Säure übergeführt und als solche mittelst Chromsäure bestimmt werden könne. Indem sonach Hr. Mohr meine Abhandlung offenbar nur oberflächlich gelesen hat, scheint auch der erstgenannte Vorwurf eine undeutliche Abstraction aus meinen Mittheilungen zu seyn. Ich habe in denselben nirgend eine Erwärmung oder eine längere Wartezeit vorgeschrieben. Allerdings finden sich bei mir Versuche, in welchen arsenige Säure mit *chlorsaurem* Kali und Salzsäure eine Viertelstunde lang erwärmt wurde. Dann aber, wie besonders angegeben ist, kühlte ich die Auflösung ab, ehe der Rest der arsenigen Säure durch Chromsäure bestimmt wurde. Sollten aber von Hrn. Mohr oder



Anderen Versuche angestellt worden seyn, wo man ohne Abwarten oder Erwärmen keine genauen Resultate erlangte, so kann dieß nur dadurch geschehen seyn, daß man dabei die Lösungen so verdünnt genommen hat, wie ich sie bei meinen früheren Untersuchungen niemals anwendete.

Einer anderen, nicht minder oberflächlichen Kritik der von mir gegebenen analytischen Methoden hat Hr. Fresenius (Anleitung zur quantitativen chem. Analyse Aufl. 4) einen Platz gegönnt. Der Gang der an verschiedenen Stellen des Werkes zerstreuten und deshalb dem Leser nicht auffallenden Schlusfolgerungen ist in Kürze dieser: S. 768 a. a. O. werden Versuche mitgetheilt, wonach eine Antimonoxydlösung desto mehr Chamaeleon zur Rothfärbung erfordert, je verdünnter oder weniger sauer sie ist. Es wird ohne weitere Versuche anzuführen hinzugesetzt: Chromsäure verhalte sich analog. Nachdem sodann S. 264 mit Verweisung auf diese »Belege« (!) die Methode der Bestimmung des Antimonoxys durch Chromsäure für ungenau erklärt worden, weil »sich Antimonoxyd in saurer Lösung um so schwieriger durch saures chromsaures Kali oder auch durch Chamaeleon oxydiren läßt, je concentrirter und saurer die Lösung ist«, wird S. 273 mit Verweisung auf dieses Urtheil auch die Bestimmung der arsenigen Säure durch Chromsäure verworfen, weil »diese Methode derjenigen der Bestimmung des Antimonoxys analog ist«.

Erwägt man nun noch, daß Hr. Lenssen, welcher sich (Journal f. pr. Chem. Bd. 78 S. 197) als Urheber der bei Fresenius citirten Versuche bekennt, hinzusetzt: »Ich habe die damaligen Versuche jetzt wiederholt und bestätige dieselben durch die nachstehenden Resultate: 1,2 Gramm *Tartarus emeticus* wurden zu  $\frac{1}{2}$  Liter gelöst«, u. s. w. — daß also die zuerst von Hrn. Lenssen gebrauchte Antimonoxydlösung ebenfalls wahrscheinlich eine weinsteinsäurehaltige war, während ich (Pogg. Ann. Bd. 95 S. 216) die Gegenwart der Weinsteinsäure, bei der Antimonoxyd-Chromsäure-Reaction wenigstens, als durchaus verwerflich nach-



gewiesen habe, so muß man gestehen, daß Hr. Lenssen in der Kühnheit der Schlüsse das Möglichste geleistet hat. Denn derselbe findet aus dem Verhalten der Uebermangansäure gegen Antimonoxyd bei Gegenwart von Weinsäure, ohne weitere Versuche anzustellen, wie sich arsenige Säure gegen Chromsäure überhaupt verhalte.

Daß die Oxydation der arsenigen Säure durch Chromsäure nicht augenblicklich erfolge, besonders wenn die Lösungen verdünnt seyen, und daß man deshalb gut thue, nach dem Hinzusetzen der Chromsäure eine kurze Zeit zu warten, habe ich bereits (a. a. O. S. 205, 206) im Eingange der Beschreibung der Arsenbestimmung erwähnt. Indem ich hierdurch angedeutet zu haben glaubte, daß man am Besten concentrirte Auflösungen nehme, setzte ich hinzu, dieselben müßten indessen so verdünnt seyn, daß die blaue Farbe des Chromoxyds die Wahrnehmbarkeit der Berlinerblaureaction nicht beeinträchtige. Da ich ferner, wie die mitgetheilten Versuchszahlen beweisen, nur mit Quantitäten von über 0,25 bis 10 Grämm arseniger Säure arbeitete und die Auflösung solcher Mengen nicht wenig Salzsäure erfordert, so kann man aus dem Ganzen leicht entnehmen, daß ich immer stark salzsaure Lösungen (in der That mindestens 1 Volum freie Salzsäure von 1,12 in 5 Volum Flüssigkeit) benutzte, und daß mir somit die Existenz einer Fehlerquelle gänzlich entgehen mußte, welche bei der Concentration der damals benutzten Maassflüssigkeiten erst bei einem Wasser-Salzsäure Verhältniß von 20:1 bemerkbar hervorgetreten wäre. Durch die Bemerkungen von Mohr und Fresenius auf die Möglichkeit des Vorhandenseyns einer solchen Fehlerquelle aufmerksam gemacht, stellte ich die nachfolgenden Versuche an.

Die zuerst bereitete Arsenigsäurelösung enthielt 0,035 Gramm in 10 CC. gelöst, indem sie aequivalent einer zur selben Zeit gebrauchten Lösung von Antimonoxyd zu 0,05 Gramm seyn sollte.



August 2.

1 Eisenlösung im Mittel aus drei Versuchen aeq. 0,45  
Chromlösung.

Beobachtet						Gefunden
	Wasser	Salz- säure	Arsen- lösung	Chrom- lösung	Hülf- eisenlösung	10 Arsenlösung aeq. Chromlösung
I.	100	20	10	16,25	11,0	11,30
II.	100	10	10	15,65	9,5	11,37
III.	200	20	10	16,40	11,1	11,40
IV.	200	10	10	15,35	9,1	11,25
V.	400	20	10	14,85	7,7	11,38
VI.	400	10	10	15,75	10,3	11,11

Die Zeit, welche hier zwischen dem Zusatz der Chromlösung und der Eisenlösung verfloß, war im Allgemeinen bei den verdünnten Proben etwas länger, aber nicht genau bestimmt. Da indess der niedere Ausfall der bei VI. gefundenen Menge Chromlösung zeigte, dafs ein Theil der Chromsäure nicht zur Wirkung gekommen war, so wurden folgende Proben mit bestimmter Wartezeit angestellt.

August 13.

1 Eisenlösung im Mittel aus sechs Versuchen aeq.  
0,389 Chromlösung.

Beobachtet						Gefunden
Wasser	Salz- säure	Zehntel Arsenlösung	Chrom- lösung	Zeit	Hälfseisen- lösung	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlösung
100	20	10	24,05	1'	13,3	18,88
100	20	10	24,00	5'	13,3	18,83
200	20	10	23,70	1'	12,8	18,72
200	20	10	23,85	5'	12,7	18,91
400	20	10	23,60	2'	13,9	18,19
400	20	10	24,30	5'	14,6	18,62.

Indem sich hierdurch deutlicher der Einfluß der Zeit bei der gröfseren Verdünnung herausstellte, wurde zunächst genauer untersucht, ob es möglich sey, bei allen August 2 angewendeten sechs verschiedenen Graden von Verdünnung



die arsenige Säure durch Chromsäure vollständig zu oxydiren und wieviel Zeit dazu erforderlich sey.

August 15.

I Eisenlösung im Mittel aus zwei Versuchen aeq. 0,390 Chromlösung.

Beobachtet						Gefunden	
	Wasser	Salz- säure	Zehntel Arsenlös.	Chrom- lösung	Zeit	Hülfeisen- lösung	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlös.
I. a.	100	20	10	23,85	15"	13,2	18,70
b.	100	20	10	23,90	30"	12,9	18,87
c.	100	20	10	23,85	1'	12,8	18,86
d.	100	20	10	24,00	5'	13,2	18,85
II. a.	100	10	10	23,95	30"	13,2	18,80
b.	100	10	10	23,80	1'	12,7	18,85
III. a.	200	20	10	23,90	1'	13,3	18,71
b.	200	20	10	23,90	2'	12,9	18,87
IV. a.	200	10	10	23,90	2'	13,3	18,71
b.	200	10	10	24,05	4'	13,4	18,82
V. a.	400	20	10	24,60	4'	15,4	18,59
b.	400	20	10	24,25	8'	14,0	18,79
VI. a.	400	10	10	24,90	4'	17,7	18,00
b.	400	10	10	24,70	8'	16,0	18,46
c.	400	10	10	26,00	16'	20,9	18,85.

Es könnte auffallend erscheinen, daß bei der Verdünnung II, wo doch das Wasser-Säureverhältniß dasselbe war wie bei III, die Oxydation schneller beendet war, ebenso, wie sie bei IV kürzere Zeit dauerte als bei V. Diefs erklärt sich jedoch einfach dadurch. In beiden Fällen waren ungefähr 6 CC. überschüssige Chromsäurelösung vorhanden, welche bei III und V doppelt so verdünnt als bei II und IV waren, also auch weniger wirken konnten. Zur Bestätigung dieses Grundes genügten die beiden folgenden Versuche, in Zeit und Verdünnung homolog mit IIIb und Va, an demselben Tage



Beobachtet						Gefunden
Wasser	Salz- säure	Zehntel Arsenlös.	Chrom- lösung	Zeit	Hulfseisen- lösung	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlös.
200	20	10	19,90	2'	3,7	18,48
400	20	10	29,70	4'	27,8	18,85

So zeigte sich also hierdurch, dafs in der That die Oxydation desto schneller erfolgte, je gröfser die Dichtigkeit der überschüssigen Chromsäure war, und dafs ferner die Menge der freien Salzsäure um ein Bedeutendes die Oxydation beschleunige.

Zur Ergänzung wurde nun noch untersucht, wieviel arsenige Säure in den obigen sechs Fällen unoxydirt blieb, wenn man einen constanten Ueberschufs von Chromsäurelösung und überall eine gleiche und ziemlich kurze Wartezeit nahm.

August 23.

I Eisenlösung aus zwei übereinstimmenden Versuchen aeq. 0,403 Chromlösung.

Beobachtet						Gefunden
Wasser	Salz- säure	Zehntel Arsenlös.	Chrom- lösung	Zeit	Hulfseisen- lösung	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlös.
I. 100	20	10	25,60	30"	15,2	19,47
II. 100	10	10	25,60	30"	15,4	19,39
III. 200	20	10	25,60	30"	16,0	19,15
IV. 200	10	10	25,60	30"	17,3	18,63
V. 400	20	10	25,60	30"	19,9	17,58
VI. 400	10	10	25,60	30"	25,3	15,40

Rechnet man also bei August 15 den Normalverbrauch zu 18,85, bei August 23 zu 19,45 und rundet die Zahlen auf Zwanzigstel CC. ab, so ergibt sich bei einem constanten Ueberschufs von etwa 6 CC. Chromlösung der Minderverbrauch derselben in CC. als Function der Verdünnung und der nach ihrem Hinzufügen verflossenen Zeit nach der folgenden Tabelle.



	15"	30"	1'	2'	4'	8'	16'
I.	0,15	0,00	0,00	—	0,00	—	—
II.	—	0,05	0,00	—	—	—	—
III.	—	0,30	0,15	0,00	—	—	—
IV.	—	0,80	—	0,15	0,00	—	—
V.	—	1,85	—	—	0,25	0,05	—
VI.	—	4,05	—	—	0,85	0,40	0,00

Obgleich man aus den vorstehenden Versuchen ersieht, dass in einer Flüssigkeit, welche ungefähr  $\frac{1}{6}$  ihres Volums Salzsäure enthält, die Oxydation der arsenigen Säure bei längerem Warten nicht weiter fortschreitet, und man demnach mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen darf, dass dann auch keine arsenige Säure mehr vorhanden ist, so hönnte doch noch die Frage aufgeworfen werden, ob man in noch concentrirteren Lösungen nicht noch mehr Chromsäure verbrauche. Ich habe deshalb nachträglich folgende Versuche angestellt.

October 22.

1 Eisenlösung, im Mittel aus zwei Versuchen aequiv. 0,500 Chromlösung.

Beobachtet						Gefunden
VWasser	Salz- säure	Zehntel Arsenlös.	Chrom- lösung	Zeit	Hülfseisen- lösung	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlös.
0	20	10	25,75	1'	10,0	20,75
0	20	10	25,05	1'	8,5	20,80
0	20	10	25,05	1'	8,6	20,75
100	20	10	25,45	1'	9,4	20,75
100	20	10	24,70	1'	7,9	20,75
100	20	10	24,45	1'	7,4	20,75

An demselben Tage wurde auch noch die Methode angewendet, zu einer nicht erneuerten Flüssigkeitsmischung abwechselnd constante Mengen des Reductionsmittels und der zur Oxydation nöthigen Chromlösung zu setzen. Die bei einer Menge von Eisenlösung abgerechneten Tropfen sind natürlich der folgenden wieder hinzugerechnet, wie



sich dieß schon von selbst ergab durch die Differenzen der nach dem Tropfen-Abzuge notirten Stände der Eisenburette, welche nur im Anfang bis 0 gefüllt wurde.

Beobachtet					Gefunden	
Wasser	Salz- säure	Zehntel Arsenlös.	Chrom- lösung	Zeit	Hülfeisen- lösung	5 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlös.
100	20	5	13,05	2'	5,1	10,50
		5	13,20	2'	5,5	10,45
	hinzu- gesetzt	5	12,75	2'	4,5	10,50
		5	13,20	3'	5,3	10,55
		5	17,60	5'	14,1	10,55

Es erscheint also auch hier der Chromsäureverbrauch so genau proportional der Arsenmenge, als sich bei dieser Art von Versuchen erwarten läßt, wobei sich ein einmal gemachter Beobachtungsfehler in entgegengesetztem Sinne auf die nächste Beobachtung überträgt. Der Umstand, daß die Zahlen der Endcolumnne der letzten Versuchsreihe etwas größer sind als die Hälften der vorigen, erklärt sich zum großen Theil dadurch, daß nach einem besonderen Versuche der doppelte Inhalt der 5 CC. Pipette, mit Arsenlösung vom spec. Gew. 1,01 gemessen 0,072 Grm. mehr wog als der einfache Inhalt der 10 CC. Pipette.

### §. 3. Antimonoxyd und Chromsäure.

Ueber das Verhalten dieser beiden Stoffe sagt Mohr (Titrimethode, Aufl. 2, S. 262), dadurch zugleich meine Bestimmungsmethode des Arsens erledigend: »Antimonoxyd läßt sich nicht durch Chromsäure bestimmen, weil sich in derselben Flüssigkeit ein Oxyd ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) und eine Säure ( $\text{SbO}_3$ ) bilden sollen.«

Dieser, vielleicht Allen, welche nur mit den Elementen der Chemie, nicht aber mit der Lenné'schen Theorie über Alkalipathie und Acidipathie vertraut sind, unverständliche Ausspruch möchte Manchen ganz abschrecken, das zu versuchen, was dadurch für unmöglich erklärt wird. Da ich mich indessen schon vor Jahren mit dieser



Bestimmung des Antimonoxys durch Chromsäure beschäftigt und mittelst derselben das Atomgewicht des Antimons zuerst sehr nahe, dann beinahe genau so gefunden habe, wie es eine der vorzüglichsten neueren Untersuchungen, die von Dexter ergeben hat, so glaube ich nicht nöthig zu haben, die Frage zu erörtern: ob das Antimonoxyd durch Chromsäure bestimmt werden könne. Ich verweise deshalb einfach auf meine früher angestellten Versuche. Denn Thatsachen wiegen in den exacten Wissenschaften mehr als über willkürliche Begriffe, wie Säure und Basis, angestellte Speculationen, zumal wenn letztere schon in genügender Weise von Andern widerlegt sind (vergl. Löwenthal, Journal f. pract. Chemie Bd. 79, S. 478.)

Dafs ich bei der Prüfung der von mir aufgestellten Methode der Antimonbestimmung nur concentrirte, salzsaure und weinsteinsäurefreie Antimonoxydösungen anempfohlen, geht ohne weitere Auseinandersetzung aus den betreffenden Stellen meiner Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. 95 S. 215 und 216) hervor. Es ist also eben so wenig, wie bei der arsenigen Säure, hier eine Prüfung meiner Methode, sondern nur die Erforschung eines im Allgemeinen interessirenden Verhaltens zweier Stoffe, wenn ich den Gang der Oxydation bei gröfsere Verdünnungen verfolge.

Ogleich vorläufige Versuche mit einer nur 0,05 Grm. (officinelles) Antimonoxyd in je 10 CC. enthaltenden Lösung, bei einer Schätzung der Maafsflüssigkeiten auf 0,1 CC. keine deutlich hervortretende Verschiedenheit des Chromsäureverbrauchs in den bei der arsenigen Säure gebrachten Verdünnungen gezeigt hatten <sup>1)</sup>, so wurden doch, da

1) Zwei Versuchsreihen, A und B Juli 26 ergaben, bei unbestimmter Wartezeit

Wasser	Salzsäure	Antimon- lösung	Chromlösung	
			A	B
100	20	10	11,3	11,2
100	10	10	11,2	11,2
200	20	10	11,3	11,2
200	10	10	11,3	11,2
400	20	10	11,2	11,2
400	10	10	11,2	11,2



sich inzwischen das Verhalten der arsenigen Säure unter ähnlichen Bedingungen aufgeklärt hatte, die Versuche mit der beinahe doppelt so starken Zehntel Antimonlösung wiederholt.

August 20.

1 Eisenlösung, im Mittel aus zwei Versuchen, aeq.  
0,403 Chromlösung

Beobachtet						Gefunden	
	Wasser	Salz- säure	Zehntel Antimonl.	Chrom- lös.	Zeit	Häufseisen- lösung	10 Zehntel Antimonlös. aeq. Chromlös.
I.	a. 100	20	10	24,60	30"	11,2	20,09
	b. 100	20	10	23,10	2'	7,6	20,04
II.	a. 100	10	10	23,75	30"	9,4	19,96
	b. 100	10	10	25,25	2'	13,1	19,97
III.	a. 200	20	10	25,35	30"	13,9	19,75
	b. 200	20	10	25,00	4'	12,7	19,88
	c. 200	20	10	29,85	8'	24,5	19,98
IV.	200	10	10	24,95	4'	13,2	19,67
V.	a. 400	20	10	24,85	2'	13,6	19,37
	b. 400	20	10	29,75	8'	25,5	19,48

August 24.

1 Eisenlösung, im Mittel aus zwei Versuchen, aeq.  
0,418 Chromlösung.

Beobachtet						Gefunden	
	Wasser	Salz- säure	Zehntel Antimonl.	Chrom- lös.	Zeit	Häufseisen- lösung	10 Zehntel Antimonlös. aeq. Chromlös.
I.	100	20	10	25,00	30"	11,6	20,15
II.	a. 100	10	10	25,00	30"	11,8	20,07
	b. 100	10	10	25,00	2'	11,6	20,15
III.	a. 200	20	10	25,00	30"	12,3	19,86
	b. 200	20	10	25,00	2'	12,1	19,94
	c. 200	20	10	25,00	8'	12,1	19,94
IV.	a. 200	10	10	25,00	30"	12,9	19,61
	b. 200	10	10	25,00	8'	12,4	19,82
V.	a. 400	20	10	25,00	30"	13,4	19,40
	b. 400	20	10	25,00	16'	13,1	19,52
VI.	a. 400	10	10	25,00	30"	14,2	19,06
	b. 400	10	10	25,00	32'	12,8	19,65



Die Mischungen waren stets, um eine allzustarke Trübung zu vermeiden, so bereitet, daß zuerst Salzsäure und Antimonlösung vermengt und sodann Wasser hinzugesetzt wurde. Die verschiedenen Verdünnungen zeigten folgende Erscheinungen:

I, III, V waren klar und blieben so während der ganzen Operation.

II war trübe, wurde trüber beim Zusatz der Chromlösung, schließlic klar.

IV war sehr trübe, wurde schließlic fast klar.

VI war sehr trübe und blieb auch nach dem Zusatz der Chromlösung unklar.

In ähnlicher Weise, wie vorher bei der arsenigen Säure zusammengestellt, ergeben die vorstehenden Versuche den Minderverbrauch der Chromsäurelösung als Function der Verdünnung

	30'	2'	4'	8'	16'	32'
I.	0,00	0,00	—	—	—	—
II.	0,10	0,05	—	—	—	—
III.	0,30	0,20	0,15	0,20	—	—
IV.	0,50	—	0,40	0,35	—	—
V.	0,75	0,70	—	0,60	0,65	—
VI.	0,75	—	—	—	—	0,50

Aus der Vergleichung dieser Tabelle mit der entsprechenden für arsenige Säure ergibt sich die auch für das Auge beim Chromsäurezusatz auffallende ungleich leichtere, momentane Oxydation des Antimonoxyds. Dagegen bleibt diese, auch bei längerer Wartezeit fast auf der einmal erreichten Stufe stehen, während die der arsenigen Säure bis zur Vollendung langsam fortschreitet. Ein größerer Ueberschuß von Chromsäure, wie bei Aug. 20, III c und V b ist nicht von bedeutendem Einfluß.

Um zu ermitteln, ob die bei der Verdünnung I erforderliche Chromsäuremenge das Maximum überhaupt sey, waren bereits Aug. 20 folgende Versuche gemacht, in welchen das Wasser, wie in der ursprünglich von mir ange-



gegebenen Methode, erst nach dem Zusatz der Chromsäurelösung in der notirten Zeit hinzugebracht wurde.

August 20.

1 Eisenlösung aeq. 0,403 Chromlösung. 10 Zehntel Antimon bei I. hatten erfordert im Mittel aus zwei Versuchen 20,06 Chromlösung.

Beobachtet						Gefunden
Salz- säure	Zehntel Antimonlös.	Chrom- lösung	Zeit	Wasser	Hülf- eisenlös.	10 Zehntel Antimonlösung aeq. Chromlös.
20	10	23,55	0'	50	8,5	20,12
20	10	24,20	1'	50	10,2	20,09
20	10	23,95	2'	50	9,7	20,04
20	10	24,60	0'	200	11,2	20,09
20	10	20,90	0'	400	2,2	20,01
10	10	21,00	30"	50	2,3	20,07
10	10	23,50	30"	200	8,6	20,03

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen mit der vorher gefundenen beweist, daß die Chromsäuremenge, welche bei der Mischung I. verbraucht wurde, auch die normale ist.

Um den etwaigen Einfluß der absoluten Vermehrung der Mischung 5 Wasser auf 1 Säure zu untersuchen, wurde an demselben Tage noch

Beobachtet						Gefunden
Wasser	Salz- säure	Zehntel Antimonlös.	Chrom- lösung	Zeit	Hülf- eisenlös.	10 Zehntel Chromlösung aeq. Chromlös.
200	40	10	24,25	30"	10,3	20,10
400	80	10	26,50	30"	16,0	20,05

Später wurden, als Hülfversuche für andere Zwecke, diese Oxydationen auch in einer etwas veränderten Gestalt wiederholt.



September 25.

1 Eisenlösung im Mittel aus vier Versuchen aeq. 0,530  
Chromlösung.

Beobachtet						Gefunden
Wasser	Salz- säure	Zehntel Antimonlös.	Chrom- lösung	Zeit	Hälfa- eisenlös.	Zehntel Antimonlösung aeq. Chromlös.
100	20	5	11,96	0	3,92	9,88
	hinzugesetzt	5	13,10	1'	6,16	9,84
		5	11,64	2'	3,30	9,89
		5	14,52	2'	8,84	9,83
100	20	2x5	24,06	0	8,22	19,70
	hinzugesetzt	2x5	25,40	2'	10,34	19,92
100	20	4x5	45,38	2'	11,04	39,53.

Summe  
39,44Summe  
39,62

Ferner, mit nachherigem Wasserzusatz, an demselben Tage.

Beobachtet						Gefunden
Salz- säure	Zehntel Antimonlös.	Chrom- lösung	Zeit	Wasser	Hälfa- eisenlös.	20 Zehntel Antimonlösung aeq. Chromlös.
20	4x5	45,92	0	100	11,76	39,67
20	4x5	44,64	0	400	9,92	39,38

Sieht man von den Differenzen (den größten welche ich überhaupt jemals erhalten habe) der beiden letzten Versuche ab, so ergibt sich aus dem Vorstehenden, daß in einer Mischung von 100 CC. Wasser und 20 CC. Salzsäure noch bis zu 150 Millgrm. Antimonoxyd mit einer Genauigkeit von 1 Millgrm. bestimmt werden können. Da nun bei der Anwendung der Methode (Auflösung von Schwefelantimon in Salzsäure) gar keine Beschränkung in Bezug auf das Säureverhältniß gegeben ist, so wird man immer am Besten thun, bei der Oxydation mittelst Chromsäure-Lösungen anzuwenden, welche etwa gleiche Volumina Wasser und Säure enthalten und erst später diese mit Wasser zu verdünnen.

§. 4. Verhalten des Sauerstoffs der Luft gegen salzsaure Antimonoxyd- und Arsenigsäure-Lösungen.

Bei einer Reihe von Versuchen, in denen das Atomgewicht des Antimons bestimmt werden sollte aus der Menge



von Gold, welche durch eine bestimmte Menge von Antimon aus einer Lösung von Kaliumgoldchlorid niedergeschlagen wird, erhielt Dexter (Pogg. Ann. Bd. 100 S. 568 bis 571) sehr wenig übereinstimmende Resultate. Derselbe kommt in einer in diesem Jahre erschienenen Abhandlung »Remarks upon the recent determinations of the atomic weight of antimony. Cambridge. U. S. 1862« (auch *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. vol. V, p. 359—?*) auf diese Versuche zurück und ist, wie auch früher, geneigt, die Quelle dieser Ungenauigkeit, zum Theil wenigstens, in der freiwilligen Oxydirbarkeit des dreifach Chlorantimons an der Luft zu suchen. »Eine Auflösung von  $\text{Sb Cl}_3$  in verdünnter Salzsäure, die mit metallischem Antimon gekocht worden ist, bis sie, mit Iodkalium und Stärkekleister gemischt, im ersten Augenblick keine blaue Färbung erzeugt, bekommt diese Eigenschaft, wenn man sie einige Secunden der Luft aussetzt«.

Wenngleich hiernach die freiwillige Oxydation des Antimonoxys in salzsaurer Lösung nicht zu leugnen ist, so darf man doch, in Betracht der sehr grossen Empfindlichkeit der Iod-Stärkereaction einwenden, diese Oxydation sey vielleicht quantitativ nicht so bemerkbar, um deshalb alle diejenigen Versuche zu verwerfen, in denen die Sauerstoffmenge bestimmt wurde, welche in Salzsäure gelöstes Antimonoxyd braucht, um sich in Antimonsäure zu verwandeln. Da die meinigen über das Antimon ohne Ausnahme in diese Classe gehören, so war es von Interesse für mich, die Existenz eines solchen Fehlers durch einen directen Versuch zu entscheiden.

August 20. Zugleich mit einer der abgemessenen Proben Antimonlösung (A) wurden zwei andere (B) und (C), jede zu 10 CC. abgemessen. (A) wurde sofort titirt, (B) mit 10 CC. Salzsäure vermischt, (C) ohne Salzsäure in offenen Gläsern hingestellt und diese zur Erneuerung der Flüssigkeitsoberfläche öfters bewegt. Nach 2 Stunden wurde (C) ebenfalls mit 10 CC. Salzsäure vermischt und beide auf dieselbe Weise wie (A) titirt. Es ergab sich



August 20.

1 Eisenlösung aeq. 0,403 Chromlösung (vgl. §. 3).

Beobachtet						Gefunden
Salz- säure	Zehntel Antimonlös.	Chrom- lösung	Zeit	Wasser	Häuf- eisenlös.	10 Zehntel Antimon aeq. Chromlös.
(A) 10	10	21,00	30"	50	2,3	20,07
(B) 10	10	21,40	30"	50	3,2	20,11
(C) 10	10	20,90	30"	50	2,1	20,05.

Wenn also, wie die Uebereinstimmung der letzten drei Zahlen beweist, die Oxydation innerhalb 2 Stunden nicht bemerkbar wird, so ist gewiss die Sauerstoffaufnahme, welche etwa zwischen der Auflösung des Antimonoxys und der unmittelbar darauf erfolgenden volumetrischen Oxydation stattfinden könnte, quantitativ zu vernachlässigen.

In meiner letzten Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. 113 S. 146) habe ich aber bereits hervorgehoben, daß Antimonmetall von lufthaltiger Salzsäure mit Leichtigkeit gelöst werde, so zwar, daß die ablaufende Flüssigkeit sofort mehrere Tropfen der verhältnißmäßsig concentrirten (Achtel-) Chromlösung, welche ich früher benutzte, zu entfärben im Stande war. Es dürfte mithin diese Reaction allein schon hinreichend gewesen seyn, die bedeutenden Schwankungen in den von Dexter erhaltenen Resultaten zu veranlassen. Wenn daher nicht etwa Antimonsuperchlorid wie freies Chlor auf metallisches Gold wirkt, so würde es durch die Herstellung etwas größerer Mengen ganz reinen Antimonoxys vielleicht gelingen, das Atomgewicht des Antimons durch das des Goldes zu controliren.

Der Vollständigkeit wegen habe ich es nicht unterlassen, auch zur Ermittlung der etwa stattfindenden Oxydation der in Salzsäure gelösten arsenigen Säure — für alkalische Lösungen habe ich sie bereits früher bestimmt — Versuche anzustellen.

October 22. Während der an diesem Tage angestellten sechs Versuche (vergl. §. 2), welche 10 Zehntel Arsenlösung aeq. 20,76 Chromlösung ergaben, wurden zwei Pro-



ben in offenen Gläsern stehen gelassen und erst nach vier Stunden titirt. Es ergab sich:

(1 Eisenlösung aeq. 0,500 Chromlösung)

VWasser	Beobachtet					Gefunden
	Salzsäure	Zehntel Arsenlös.	Chromlösung	Zeit	Hülfseisenlös.	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlös.
0	20	10	25,65	1'	9,8	20,75
100	20	10	24,65	1'	7,9	20,70

Es wird demnach arsenige Säure in salzsaurer Lösung ebenso wenig als Antimonoxyd durch den Sauerstoff der Luft oxydirt.

§. 5. Eisenoxydul und Uebermangansäure bei Gegenwart von Schwefelsäure und Salzsäure.

Zum genaueren Studium des Verhaltens dieser beiden Körper wurde ich geführt dadurch, daß ich versuchte, Eisenoxydul zum Zurückmessen der zur vollständigen Oxydation von arseniger Säure oder Antimonoxyd überschüssig verwendeten Uebermangansäure zu benutzen. Die hierbei erhaltenen Resultate stimmten nicht genügend unter einander sowohl als mit den mittelst Chromsäure erhaltenen überein. Hierdurch ward ich aufmerksam gemacht auf die bisweilige Verschiedenheit gleichzeitig beobachteter Relationen zwischen Eisenlösung und Manganlösung, welche ich, da ich mich früher nicht damit beschäftigt und auch in Lehrbüchern die Anwendung der Salzsäure durchaus nicht widerrathen, sondern bei Eisenerzen sogar vorgeschrieben ist (vergl. Mohr Titrimethode, Aufl. 4, S. 161), bis dahin bei Gegenwart von Salzsäure bestimmt hatte. Die bei einer systematisch veränderten Verdünnung nun deutlicher hervortretende Unregelmäßigkeit lenkte mich auf den allerdings nicht bestätigten Verdacht, daß auch bei Schwefelsäure etwas Aehnliches stattfinden möge, und daß alle mit Chamaeleon angestellten Analysen unrichtig seyn könnten. Ich verglich daher den Einfluß beider Säuren auf die Eisenoxydul-Uebermangansäurereaction.



Die Färbungen nahm ich möglichst schwach — in einem sehr hellen, dem directen Sonnenlichte nicht ausgesetzten Local — und obgleich ich anfänglich keine (späterhin immer besonders bemerkte) Correction wegen der zur Färbung erforderlichen Menge Manganlösung anbrachte, so zeigte sich, daß diese die hervortretenden großen Differenzen nur unerheblich vermindert haben würde.

August 12.

Drei Beobachtungsreihen *a*, *b*, *c*.

Wasser	Salz- säure	Funfzigstel Eisenlösung	$\alpha$ Manganlösung			Mittel
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
100	10	50	19,25	19,35	19,15	19,25
200	10	50	19,25	19,75	19,80	19,60
400	10	50	20,00	19,80	19,95	19,92.

Es werden also nicht einmal bei ein und derselben Verdünnung annähernd gleiche Zahlen erhalten, so daß ungeachtet des mit der Verdünnung im Allgemeinen zunehmenden Verbrauchs der Manganlösung doch auch, wie z. B. bei Ia und IIa, und bei IIc und IIIb — zufällig — gleiche Zahlen erhalten werden können.

August 23.

VWasser	Salzsäure	Funfzigstel Eisenlösung	$\alpha$ Mangan- lösung
100	20	50	19,9
100	10	50	19,6
200	20	50	20,3
200	10	50	20,2
400	20	50	21,2
400	10	50	21,3.

Hiernach scheint die Menge der Säure von minderem Einfluß zu seyn als die des Wassers.

August 31.

VWasser	Salzsäure	Zehntel Eisenlösung	$\beta$ Mangan- lösung
100	10	10	25,25
200	20	10	25,65
400	40	10	26,15.



Hiernach scheint der Verbrauch durch Vermehrung einer constanten Mischung ebenfalls zuzunehmen.

Zur Vergleichung des Einflusses der Schwefelsäure oder Salzsäure wurde erhalten

August 24.

Wasser	Säure	Zehntel Eisenlösung	bei Schwe-	bei Salz-	
			felsäure $\alpha$ Manganlösung	säure	
100	20	10	18,90	19,60	19,40
300	10	10	18,95	19,75	19,75.

Es sind also die Mengen der Manganlösung bei Schwefelsäure noch nahe constant in solchen Verschiedenheiten der Verdünnung, wo bei Salzsäure sich schon erhebliche Differenzen zeigen. Auch braucht man auf gleiche Mengen Eisenlösung bei Salzsäure im Allgemeinen beträchtlich mehr Manganlösung als bei Schwefelsäure.

Um die Ursachen der bei Salzsäure während des Sättigens hervortretenden gelben Färbung und des dabei bemerkbaren Chlorgeruchs zu ermitteln, wurde angestellt

August 31.

	Wasser	Säure	Zehntel Eisenlösung	bei Schwe-	bei Salz-	
				felsäure $\alpha$	säure $\beta$ Manganlösung	
					$b$	$c$
I.	100	20	10	24,40	25,20	24,90
II.	150	10	10	24,45	25,35	25,55
III.	400	10	10	24,45	25,85	26,00

in der Reihenfolge I,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ; II usw. Nach kurzer Zeit, wo Ia, IIa, IIIa noch roth waren, zeigten sich Ib und c stark grünlich gelb gefärbt und nach Chlor riechend; IIb und c schwächer gelb und weniger nach Chlor riechend; IIIb und c fast farblos und schwach nach Chlor riechend. Darauf wurden zu Ia noch 20 Salzsäure, zu Ib noch 20 Schwefelsäure gesetzt. Beide Proben waren nun gleich stark gelb gefärbt, aber nur die zweite nach Chlor riechend. Nach einer Stunde hatte sich in IIIb und c ein starker braungelber Niederschlag gebildet; während die übrigen Proben klar und entfärbt waren.



Demnach wird die gelbe Färbung hauptsächlich von Eisenchlorid, die Chlorentwicklung aber nicht von dem überflüssigen zur Färbung verwendeten Theile der Manganlösung veranlaßt. Auch kann man eine der obengenannten Mischungen von Wasser und Salzsäure mit einer großen Menge von Manganlösung vermischen, ohne daß eine Chlorentwicklung eintritt. Diese ist also auch nicht eine Folge der directen Reaction von  $\text{HCl}$  auf  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , sondern es muß erst die Zersetzung von  $\text{FeO}$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  einen Theil der letzteren disponiren, sich mit  $\text{HCl}$  zu  $\text{Cl}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{HO}$  zu zerlegen.

Um den Gang der Oxydation zunächst bei Schwefelsäure zu beobachten und auch etwaige Unterschiede zwischen dem bisher ausschließlich zu den Versuchen benutzten Quellwasser und destillirtem Wasser zu ermitteln, wurde auf folgende Weise verfahren:

September 17.

Vierzigstel Eisenlösung (Burette)	bei Quellwasser		bei destillirtem Wasser	
	100 Wasser	200 Wasser	100 Wasser	200 Wasser
	20 Schwefels.	10 Schwefels.	20 Schwefels.	10 Schwefels.
	β Manganlösung		β Manganlösung	
5	6,10	6,45	6,20	6,30
5	5,95	5,95	5,90	6,10
5	5,75	5,95	5,75	5,60
5	5,70	5,50	5,75	5,95
5	5,85	5,80	5,80	5,75.

Die in dem unregelmäßigen Fortschreiten der Zahlen sich zeigenden Beobachtungsfehler sind hier mehr der schwierigen Bestimmbarkeit des Eintritts der Röthung (wegen der großen Verdünnung der — circa 48stel — Manganlösung) als der ungenauen Schätzung beim Ablesen zuzuschreiben. Man darf aber daraus schließen, daß das von mir benutzte Quellwasser sich nicht anders wie destillirtes Wasser verhielt und ohne Gefahr auch fernerhin benutzt werden durfte.

Zur Vergleichung des Ganges der Oxydation bei Schwefelsäure und Salzsäure wurde versucht:



## September 23.

Zehntel Eisenlösung (Vollpipette)	100 Wasser 20 Schwefels. γ Manganlösung	200 Wasser 10 Schwefels. γ Manganlösung	100 Wasser 20 Salzsäure γ Manganlösung	200 Wasser 10 Salzsäure γ Manganlösung
5	6,45	6,50	6,90	7,15
hinzu- (5	6,40	6,40	6,35	6,25
gesetzt) 5	6,40	6,40	6,45	6,35.

Es wird also der Mehrverbrauch der Manganlösung bei Salzsäure hauptsächlich durch den im Anfang zugesetzten Antheil hervorgebracht. Das hierbei frei werdende Chlor wird von dem nun folgenden Antheil der Eisenlösung aufgenommen und bewirkt einen Minderverbrauch von Manganlösung gegenüber dem in gleichem Stadium bei Schwefelsäure erforderlichen. Dafs beim weiteren Fortsetzen der Versuche die Zahlen in allen vier Fällen sich ausgleichen würden, darf vermuthet werden.

Von jetzt an wurde für Manganlösung eine in 10tel CC. getheilte »Geißler'sche Burette mit Stöpselverschluss« (Ventilburette) benutzt, in welcher sich 50stel CC. abschätzen liefsen. Durch einen besonderen Versuch ergab sich, dafs zur Röthung von

## September 24.

100 Wasser u. 20 Schwefel- (oder Salz-) säure 0,04 Manganlös.  
200 » » 10 » » » » » 0,06 »  
erforderlich waren, welche also bei den folgenden Zahlen, wenn nicht die Flüssigkeit vorher schon gefärbt war, abgerechnet sind.

Vierzehntel Eisenlös. (Burette)	100 Wasser 20 Schwefels. γ Manganlösung	200 Wasser 10 Schwefels. γ Manganlösung	100 Wasser 20 Salzsäure γ Manganlösung	200 Wasser 10 Salzsäure γ Manganlösung
5	1,72	1,74	2,04	2,14
(5	1,66	1,68	1,62	1,76
hinzu- (5	1,66	1,64	1,60	1,60
gesetzt) 5	1,62	1,64	1,70	1,68
(5	1,66	1,66	1,62	1,66
	8,32	8,36	8,58	8,84.

Hieraus ergibt sich eine noch detaillirte Bestätigung des aus den Versuchen Sept. 23 Gefolgerten, sodann aber, dafs selbst nach der Correction wegen der Färbung auch

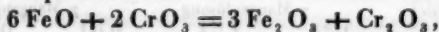


bei Schwefelsäure noch ein kleiner Mehrverbrauch für den zuerst zugefügten Antheil übrig bleibt. Um hier eine völlige Proportionalität herzustellen, müßte außer der anfänglichen Correction noch eine von 0,08, resp. 0,10 Mangano-lösung, also im Ganzen etwa das Dreifache der direct bestimmten angebracht werden.

Das ganze Verhalten des Eisenoxyduls gegen Uebermangansäure scheint darauf hinzudeuten, daß, auch bei Schwefelsäure,  $Mn_2O_7$  durch  $FeO$  zunächst nur bis zu  $Mn_2O_3$ , und erst durch einen Ueberschuß des Reductionsmittels bis zu  $MnO$  reducirt werde. Dieß wird durch Folgendes bestätigt. Wenn man eine durch  $Mn_2O_7$  roth gefärbte saure Flüssigkeit mit einer verdünnten — 40stel —  $FeO$  Lösung versetzt, so tritt anfänglich Entfärbung ein. Von diesem Punkte an hat man noch eine größere Menge von Tropfen der  $FeO$  Lösung hinzuzufügen, bis durch  $K_2Fe_2O_9$  die Berlinerblaureaction erscheint. Es ist ja auch nichts natürlicher, als daß, wenn eine höhere Oxydationsstufe in eine niedere übergeht, die zwischenliegenden durchlaufen werden müssen. Ich glaube auch bemerkt zu haben, daß, wenn ich eine  $FeO$  Lösung, bei Schwefelsäure, mit  $Mn_2O_7$  oxydirte, kurz vor dem Punkte, wo letztere vorwaltete, die Flüssigkeit eine grüne Färbung zeigte, daß also selbst  $MnO_2$  vorübergehend existirte. Wenn man eine saure  $Mn_2O_7$  Lösung auf Papier tröpfelt, so wird der Fleck an den Rändern ebenfalls erst grün. Es ist also der Proceß



ein viel complicirterer als



insofern bei dem ersten drei stabile Oxydationsstufen, bei dem letzten aber keine passirt werden muß.

Jedoch ist der Fehler, welcher durch den ersten Proceß der analytischen Bestimmung erwächst, corrigirbar, und, selbst wenn nicht corrigirt, auch für genauere Analysen so unerheblich, daß der Nachtheil durch die größere Bequemlichkeit der Beobachtung reichlich aufgehoben wird.

Obgleich sich nun durch die vorstehenden Versuche der



ausschließliche Gebrauch von Salzsäure bei der Eisenoxyd-Ueermangansäurereaction als geradezu verwerflich herausgestellt hatte, war doch noch zu untersuchen, ob die Zersetzung nicht eine normale seyn werde, wenn man, da man in der Praxis die Lösung der Eisenverbindungen in Salzsäure vorzieht, letztere in geringer Menge anwendete und zum späteren Ansäuern Schwefelsäure benutzte. Ich löste deshalb 1,14 Gramm Eisendraht in 10 CC. Salzsäure unter Zusatz von soviel  $\text{KO ClO}_5$ , dafs alles in Oxyd übergang. Nach Vertreibung des Chlors wurde durch Zink reducirt und mußten der vor der Entfärbung eintretenden Trübung wegen noch 5 CC. Salzsäure zugefügt werden. Die Flüssigkeit, auf 200 CC. verdünnt und filtrirt, war also etwa von der Beschaffenheit, wie man sie bei der Bestimmung des Eisens eines in Salzsäure gelösten Erzes erhalten könnte, und war etwa von der Stärke der im Uebrigen benutzten Zehntel Eisenlösung. Je 10 CC. davon erforderten

September 2.

versetzt mit Wasser	Schwefelsäure	$\beta$ Manganlösung
100	20	21,45
150	10	21,45
400	10	21,50.

Vergleicht man dieses Resultat mit dem, August 31 mit der reinen schwefelsauren Lösung bei gleicher Verdünnung erhaltenen, so ergibt sich, dafs die gegenwärtige Eisenoxydullösung, welche in 10 CC. ungefähr 0,75 CC. Salzsäure und die dieser beinahe äquivalente Menge Zinkoxyd enthält, sich mit Manganlösung völlig normal zerlegte.

Nach diesen Beobachtungen war es denkbar, auch den störenden Einfluß einer größeren Menge von Salzsäure dadurch zu beseitigen, dafs man ein schwefelsaures Salz im Ueberschuß in der Flüssigkeit löste. Besonders, da ich in einem gewissen Stadium dieser Untersuchung die Methode verfolgte, Antimonoxyd durch Ueermangansäure und den Ueberschuß desselben durch Eisenlösung zurückzumessen,



wo die Anwesenheit größerer Mengen von Salzsäure unvermeidlich war, wurden bezügliche Versuche angestellt.

Eine Auflösung von 100 Gramm Glaubersalz in Wasser, auf 1 Liter verdünnt, wurde bereitet. 200 CC. hiervon reichten hin um mehr als 10 CC. Salzsäure zu Chlornatrium und Bisulphat zu zerlegen. Je 10 CC. Zehntel Eisenlösung erforderten

September 20.

	γ Manganlösung	
	a	b
I. bei 200 Wasser und 10 Schwefelsäure	45,25	45,15
II. bei 200 Wasser und 10 Salzsäure	47,10	47,00
III. bei 200 Glaubersalzlös. u. 10 Salzsäure	45,90	46,20.

Es zeigten II a und b starken Chlorgeruch und gelbe Färbung, während III a und b schwächer nach Chlor rochen und nach dem Verschwinden der Röthung farblos waren.

Ferner eine Auflösung von 200 Gramm Zinkvitriol in Wasser auf 1 Liter verdünnt. Je 5 CC. Eisenlösung erforderten

September 21.

	γ Manganlösung	
	a	b
I. bei 200 Wasser und 10 Schwefelsäure	12,45	12,50
II. bei 200 Zinkvitriollös. u. 10 Schwefels.	12,50	12,50
III. bei 200 Wasser und 10 Salzsäure	14,30	—
IV. bei 200 Zinkvitriollös. und 10 Salzsäure	12,90	12,75.

Bis zu einem gewissen Grade hob also, wie ich vermuthete, die Gegenwart schwefelsaurer Salze den störenden Einfluß der Salzsäure auf. Da diess jedoch nicht völlig geschah, so habe ich nicht weiter versucht, diese Eigenschaft zu benutzen.

#### §. 6. Arsenige Säure und Uebermangansäure.

Dafs Uebermangansäure von arseniger Säure nicht völlig zu Manganoxydul reducirt werde, ist nach Gmelin (Handbuch der Chemie Aufl. 4, Bd. II, S. 640) schon längere Zeit bekannt. Lenssen (Journal für prakt. Chemie,



Bd. 78 S. 197) sagt über dieses Verhalten: »Arsenige Säure reducirt in saurer Lösung das Chamaeleon zu Manganoxyd. Die Flüssigkeit färbt sich tief braun. Je mehr Säure vorhanden, um so weniger zeigt Chamaeleon eine Einwirkung auf arsenige Säure. Wird in diesem Falle noch mit Wasser verdünnt, d. h. die (Massen-) Einwirkung der Säure geschwächt, so nimmt mit der Verdünnung die Oxydirbarkeit durch Chamaeleon zu. Niemals ist aber in saurer Lösung eine vollständige Ueberführung in Arsensäure möglich.« Hiermit wird angedeutet, daß man desto mehr  $Mn_2O_7$  Lösung zur Rothfärbung einer  $AsO_3$  Lösung brauche, je mehr diese mit Wasser verdünnt sey oder je weniger Säure sie enthalte. Zu rechtfertigen ist das Urtheil aber erst dann, wenn man auch nachweist, daß bei der Reduction von  $Mn_2O_7$  nur eine Oxydationsstufe ( $Mn_2O_3$ ) sich bilde. Da Hr. Lenssen keine numerische Daten veröffentlicht, so lege ich zunächst die Zahlen vor, welche ich bei einer vorläufigen Versuchsreihe mit einer 0,035 Gramm in 10 CC. enthaltenden Arsenigsäurelösung beobachtete.

August 2.

	Wasser	Salzsäure	Arsenlösung	α Manganlösung
I.	100	20	10	18,4
II.	100	10	10	18,7
III.	200	20	10	19,4
IV.	200	10	10	19,5
V.	400	20	10	19,8
VI.	400	10	10	20,2.

Während dieß im Wesentlichen mit den Andeutungen von Lenssen übereinstimmt, darf man nicht unbeachtet lassen, daß wegen der dunklen, beinahe schwarzbraunen Farbe der Flüssigkeit die Beobachtung des Momentes der eintretenden Röthung äußerst schwierig ist, und daß beim Hinzufügen der Manganlösung eine Periode eintritt, wo die rothe Farbe weder augenblicklich durch die Vermischung verschwindet, noch auch nur annähernd so bleibend ist wie bei völlig oxydirten Eisenlösungen. Insofern also die Erklärung der Beendigung der Reaction sehr in das Belieben



des Ausführenden gelegt ist, darf man nicht sicher seyn, ein Zweitesmal ähnliche Resultate zu erhalten. So notirte ich bei derselben Arsenlösung einige Tage später für die Verdünnung L. 10,2

#### IV. 10,3

Manganlösung, erhielt also fünfmal so wenig relative Differenz wie August 2.

Ich versuchte nun die von Lenssen aufgestellte Hypothese indirect dadurch zur Entscheidung zu bringen, daß ich ermitteln wollte, ob arsenige Säure nicht dennoch in sauren Lösungen wenigstens durch einen Ueberschuß von Uebermangansäure sich völlig oxydiren ließe. Dies konnte geschehen, indem man zuerst den relativen Titer der Arsen- und Manganlösung dadurch *berechnete*, daß man die erste mit einer Chromlösung, die zweite mit einer Eisenlösung, Chrom- und Eisenlösung aber unter einander verglich, indem man ferner eine im Ueberschuß zugefügte Menge von Manganlösung auf die Arsenlösung einwirken ließe, durch überschüssige Eisenlösung alle vorhandenen Oxydationsstufen des Mangans auf Oxydul reducirte und das unoxydirte Eisenoxydul durch Manganlösung zurückmaß. Fiel der auf diese Weise *gefundene* relative Titer der Arsen- und Manganlösung mit dem zuerst *berechneten* übereinstimmend aus, so war damit die Möglichkeit der völligen Oxydation der arsenigen Säure durch Uebermangansäure erwiesen.

Bei der Ausführung dieser Operationen zeigte sich die Eigenthümlichkeit, daß man eine stark salzsaure Arsenlösung mit Manganlösung bis zur Röthung versetzen, einen bedeutenden Ueberschuß der letzten hinzufügen und bei gewöhnlicher Temperatur die Flüssigkeit 5 bis 10 Minuten sich überlassen konnte, ohne daß eine Entwicklung von Chlor bemerkt wurde. Dieses Gas erschien aber sofort, als man der so behandelten Flüssigkeit einige Tropfen Eisenlösung zufügte. Es gelang selbst durch eine größere, plötzlich hinzugesetzte Menge der letzten und durch starkes Umrühren nicht, das Freiwerden des Gases völlig zu



verhindern. Demnach erwiesen sich die bei Gegenwart von Salzsäure ausgeführten Rückmessungen dieser Substanzen, sowie ebenfalls die in salzsaurer Lösung genommenen relativen Titer der Eisen- und Manganlösung als ungenau. Ich übergehe deshalb die Resultate dieser Versuche.

Da sich inzwischen das völlig normale Verhalten zwischen Eisenoxydul und Uebermangansäure in schwefelsauren Lösungen herausgestellt hatte, so wurden jene Prozesse bei Gegenwart von Schwefelsäure allein wiederholt. Ich ersetzte dazu in der Zehntel Arsenlösung die Salzsäure durch ein gleiches Volum Schwefelsäure, und benutzte eine chlorfreie Manganlösung.

Bei der folgenden Versuchsreihe wurde gelegentlich zuerst das Verhalten von Eisenoxydul gegen Chromsäure und auch von arseniger Säure gegen Chromsäure sowohl in salzsaurer als in schwefelsaurer Lösung geprüft, und da die Resultate in beiden Fällen nahe genug übereinstimmten, diese zu einem Mittel berechnet. Der Vergleich der Eisen- und Manganlösung wurde nur in schwefelsaurer Lösung und zwar je zweimal zu Anfang (a) und zu Ende (b) der ganzen, 5 bis 6 Stunden in Anspruch nehmenden Reihe angestellt. Zugleich habe ich eine Zurückmessung der Uebermangansäure durch Eisenoxydul in salzsaurer Lösung vorgenommen, um die Resultate zu zeigen, welche man erhält, wenn man, um den Fehler möglichst zu compensiren, einen in demselben Sinne fehlerhaften Titer der Hülfeisen- und Manganlösung — welcher gerade wegen der geringen Mengen beider Lösungen bedeutend von dem bei Schwefelsäure erhaltenen abweicht — der Rechnung zu Grunde legt. Eine Beweiskraft hat aber dieser Theil der Versuche nicht.

Bei den zuletzt angeführten acht Hauptversuchen wurde also der mit Wasser und Säure versetzten Arsenlösung zuerst Manganlösung, deren Menge unter »vorläufig« notirt ist, bis zur anfangenden Röthung, sodann je nach der Verdünnung ein nicht notirter Ueberschufs von 3 bis 7 CC. hinzugefügt, mit welchem versehen die concentrirten Flüssigkeiten 2' bis 3', die verdünnten 5' bis 7' stehen blieben. Darauf wurde Eisen-



lösung zugesetzt, bis nach der Entfärbung der Flüssigkeit eine herausgenommene Probe die Berlinerblaureaction zeigte, endlich wieder, bis zur schwachen Röthung, Manganlösung, deren Gesamtverbrauch mit »schliesslich« bezeichnet ist.

September 5.

1 Hülfeisenlösung aus sechs Versuchen (vergl. §. 1) im Mittel aeq. 0,503 Chromlösung, 10 Zehnteleisenlösung aus vier Versuchen (vgl. §. 1) im Mittel aeq. 20,075 Chronlösung.

Wasser	Schwe- felsäure	Zehntel Eisenlösung	β Manganlösung		Mittel
			a	b	
100	20	10	17,95	17,90	17,925
200	10	10	18,00	17,85	
Beobachtet					Gefunden
Wasser	Schwe- felsäure	Zehntel Arsenlös.	Chrom- lösung	Hülfeisen- lösung	10 Zehntel Arsenlösung
					aeq. Chromlösung
100	20	10	25,05	10,61	19,72
100	20	10	24,95	10,39	19,72
	Salzsäure				Mittel
100	20	10	24,95	10,49	19,68
100	20	10	24,95	10,52	19,66

Diesen Versuchen zufolge sollten 10 CC. Zehntelarsenlösung erfordern ( $17,925 \times \frac{19,695}{20,075} =$ ) 17,58 CC. Manganlösung.

In der That fand sich

a) bei Schwefelsäure

Wasser	Säure	Hülfe- eisenlösung	β Mangan- lösung	Gefunden	
				1 Hülfeisenlös. aeq. Manganlös.	Mittel
100	20	11,00	5,05	0,459	0,463
200	10	12,20	5,70	0,467	

Beobachtet						Gefunden
Wasser	Säure	Zehntel Arsenlös.	β Manganl. vorläufig	Hülfe- eisenl.	β Manganl. schliesslich	10 Zehntel Arsenlösung
						aeq. Manganlös.
100	20	10	20,55	14,45	24,15	17,46
100	20	10	21,10	17,20	25,45	17,49
200	10	10	20,75	20,15	26,90	17,57
200	10	10	21,00	25,55	29,20	17,42



## b) bei Salzsäure

Wasser	Säure	Hülfseisenlösung	$\beta$ Manganlösung	Gef. I Hülfseisenlös. aeq. Manganlösung
100	20	14,95	7,50	0,502 } Mittel
200	10	25,00	12,60	0,504 } 0,503

Beobachtet

Gefunden

Wasser	Säure	Zehntel Arsenlös.	$\beta$ Manganl. vorläufig	Hülfseisenlös.	$\beta$ Manganl. schließlich	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Manganlös.
100	20	10	20,65	15,70	25,10	17,20
100	20	10	20,65	15,70	25,50	17,60
200	10	10	20,60	24,40	29,50	17,23
200	10	10	20,20	23,60	29,15	17,28

Aus der ziemlich nahen Uebereinstimmung der bei Schwefelsäure sich ergebenden Zahlen der Schlussspalte (17,42 bis 17,57) mit dem Sollverbrauch (17,58) ergibt sich mit Gewissheit, daß arsenige Säure durch einen Ueberschuß von Uebermangansäure ebenso vollständig wie durch Chromsäure in Arsensäure übergeführt werden kann.

Benutzt man dieses Verhalten als Basis, so kann man weiter mittelst derselben Methode untersuchen, wie weit die arsenige Säure oxydirt sey nach der *ersten* (vorläufigen) Röthung. Wenn man nämlich einerseits wie vorher verfährt, andererseits aber unmittelbar nach der ersten Röthung überschüssige Eisenlösung und dann wieder Manganlösung zufügt, so muß die in dem letzten Falle weniger verbrauchte Manganlösung der Menge der unoxydirten arsenigen Säure entsprechen.

Es wurde deshalb in der ersten der folgenden, ebenfalls im Laufe von einigen Stunden angestellten drei Reihen, wie in den Schlufsversuchen September 5 verfahren, ohne jedoch die vorläufig zugesetzte Menge Manganlösung zu notiren. In der zweiten Reihe wurde unmittelbar nach der ersten Röthung, ohne überschüssige Manganlösung anzuwenden, sogleich Eisenlösung zugefügt. Um endlich ein genaues Aequivalent der angewendeten Mengen von Eisenlösung (10 oder 20 CC.) zu haben, wurde dieses in zwei mit einander verbundenen Hülfversuchsreihen für jede vorgekom-



mene Verdünnung besonders ermittelt. Hierdurch ward auch eine Correction wegen der Färbung überflüssig, da dieselbe in dem Eisen-Mangantiter schon enthalten ist.

October 25.

Hülfreihe.

	Vasser	Schwefelsäure	10 Hülf- eisenlösung erforderten	20 Hülf- eisenlösung erforderten
I.	100	20	3,72	7,40
II.	100	10	3,72	7,42
III.	200	20	3,74	7,46
IV.	200	10	3,76	7,46
V.	400	20	3,80	7,50
VI.	400	10	3,82	7,52

Erste Reihe.

Beobachtet						Gefunden	
Vasser	Schwe- felsäure	Zehntel Arsenl.	γ Manganl. vorläufig	Hülf- eisenl. Zeit	γ Manganl. schließlich	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Manganl.	
I. 100	20	5	?	2'	20,00 14,80	7,40	
II. 100	10	5	?	2'	19,90 14,82	7,44	
III. 200	20	5	?	4'	19,95 14,88	7,46	
IV. 200	10	5	?	4'	20,00 14,90	7,44	
V. 400	20	5	?	8'	20,10 15,04	7,50	
VI. 400	10	5	?	8'	20,00 14,98	7,46	

Zweite Reihe.

I.	100	20	5	9,40	0	10,00	11,10	7,38
II.	100	10	5	9,50	0	12,10	11,90	7,40
III.	200	20	5	9,70	0	10,00	11,14	7,40
IV.	100	10	5	9,50	0	10,00	11,10	7,36
V.	400	20	5	9,70	0	10,00	11,26	7,46
VI.	400	10	5	9,50	0	10,00	11,24	7,42

Aus dem Umstande, dafs bei der zweiten Reihe die Mengen der zur Oxydation der arsenigen Säure erforder-  
ten Manganlösung nur um unbedeutende Gröfsen kleiner



ausgefallen sind wie bei der ersten, darf man schließen, daß im Momente der ersten Röthung die Oxydation der arsenigen Säure so gut wie vollendet ist, und eine so lange Wartezeit, wie bei der ersten Reihe nach dem Zufügen der überschüssigen Manganlösung angewendet worden, gewiß überflüssig war.

In den zur vorläufigen Röthung erforderlichen Uebermangansäuremengen zeigt sich nun einerseits zwischen diesen und den Versuchen vom September 5 und andererseits denen vom August 2 der Unterschied, daß in den früheren diese Quantitäten mit der Verdünnung zunahmen, während sie in den späteren nur unbedeutend variirten. Abgesehen von dem möglichen Einflusse der Verunreinigung der früher gebrauchten Manganlösung erklären sich aber diese Verschiedenheiten leicht durch Folgendes.

October 27.

I. 100 Wasser, 20 Schwefelsäure, 10 Zehntel Arsenlösung erforderten bis zur anfangenden Röthung 13,68 Manganlösung. Die Flüssigkeit war dunkelbraun und hatte nach 24 Stunden einen braunen Niederschlag abgeschieden, während die Oberfläche mit einer schillernden Haut bedeckt war.

II. 100 Wasser, 20 Schwefelsäure, 20 Zehntel Arsenlösung wurden mit 13,68 Manganlösung vermischt. Die Flüssigkeit zeigte eine schwach bräunliche, bald rein gelbe <sup>1)</sup> Farbe, die schon nach 10 bis 20 Minuten völlig verschwunden war.

Ein Ueberschuß der arsenigen Säure reducirt also die Uebermangansäure vollständig zu Oxydul. Je schneller man die Letztere zusetzt, desto weniger Gelegenheit ist offenbar zur weiteren Reduction geboten und desto mehr wird man sich, besonders in den verdünnteren Lösungen, der Reaction



nähern. Am exactesten würde man diese darstellen können, wenn man umgekehrt die Arsenigsäurelösung in die

1) Diese bemerkt man niemals, wenn man die Manganlösung schnell und ohne abzusetzen hinzufügt.



Uebermangansäurelösung unter Umrühren einfließen liefse. Hier kann man jedoch der tief olivengrünen bis braunen Farbe wegen die Beendigung der Reaction, das Verschwinden der rothen Farbe nicht mehr erkennen.

Die Extreme der beiden Zersetzungen suchte ich durch Folgendes zu erhalten.

October 28. Die Zehntel Arsenlösung wurde aus einer Burette abgemessen.

I. 100 Wasser, 20 Schwefelsäure und 11,90 Arsenlösung wurden zuerst mit 10,00 Manganlösung vermischt und nach 10', wo die Flüssigkeit farblos war, bis zur Röthung weiter hinzugefügt, welche bei 15,70 erfolgte.

II. 100 Wasser, 20 Schwefelsäure und 18,00 Manganlösung wurden mit Arsenlösung vermischt, von welcher um die dunkle Farbe etwas abzuschwächen bis 12,70 hinzugesetzt werden mußten. Durch neuen Zusatz von Manganlösung erfolgte die Röthung bei 19,40.

I Arsenlösung würde nach

I. äquivalent 1,32 Manganlösung

II. „ 1,53 „

seyn. Diese Verschiedenheit bestätigt hinreichend das schon früher Bemerkte, daß die Höhe dieser Zahlen ganz von zufälligen Umständen abhängt.

#### §. 7. Antimonoxyd und Uebermangansäure.

Ueber das Verhalten dieser beiden Körper finden sich bei Fresenius (Anleitung zur quant. chem. Anal. Aufl. 4, S. 768) folgende Beobachtungen angeführt: »10 CC. einer mit möglichst wenig Salzsäure bereiteten Antimonoxydlösung, welche etwa 0,05 Grm. Oxyd enthielten, erforderten

bei Wasser	Salzsäure	Chamaeleon
250	20	16,2
400	20	16,7
500	20	17,95
250	10	22,6 „

Ich fand in drei unmittelbar nach einander angestellten



Versuchsreihen *a*, *b*, *c* mit einer mittelst officinellem Oxyd ebenso <sup>1)</sup> bereiteten Lösung.

Juli 31.

	Wasser	Salzsäure	Antimon- lösung	<i>a</i> Manganlösung		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
I.	100	20	10	15,55	15,70	15,70
II.	100	10	10	15,50	15,55	15,75
III.	200	20	10	15,60	15,70	—
IV.	200	10	10	15,70	16,00	—
V.	400	20	10	15,70	15,90	—
VI.	400	10	10	16,70	16,80	—

Bei *b* und *c* wurde die Manganlösung schneller als bei *a* zugesetzt und es erschien möglich, daß in Folge dessen bei *a* weniger Manganoxyd entstanden und der Verbrauch deshalb im Allgemeinen geringer gewesen sey. Es war übrigens nur bei den Proben IV und VI gegen Ende eine schwache Bräunung zu bemerken, wobei auch der Umstand, daß die einmal entstandene Röthung schnell wieder verschwand, das Urtheil über die Beendigung der Reaction unsicher machte. Es mußten deshalb mehrmals kleine Mengen von Manganlösung zugesetzt werden, bis die Röthung etwa 5 Minuten anhielt und obige Zahlen abgelesen wurden.

Die weitere Untersuchung dieses Verhaltens verlief vollständig parallel mit dem für die arsenige Säure im vorigen §. auseinandergesetzten. Ich erwähne deshalb sogleich die folgenden Versuche, welche ganz analog denen mit arseniger Säure vom Sept. 5 angestellt wurden.

September 6.

10	Zehntel Eisenlös.	im Mittel aus 2 Versuchen	aeq.	20,00	Chromlösung
10	„	„	„	4	„
10	„	Antimonl.	„	2	„
					17,85 Manganlös. <sup>2)</sup>
					19,87 Chromlösung.

Diesen Versuchen zufolge sollten 10 Zehntel Antimon erfordern  $(17,85 \frac{19,87}{20,00} =) 17,73$  Manganlösung.

In der That fanden sich

1) d. h. nach der Angabe. In Wirklichkeit ist die bei Fresenius citirte Lösung jedenfalls weinsteinsäurehaltig gewesen.

2) In schwefelsaurer Lösung.



Vasser	Salzsäure	Hülfseisenlösung	$\beta$ Manganlösung	Gef. 1 Hülfseisenl. aeq. Manganlösung
20	100	8,15	4,60	0,56
	hinzu-	8,05	3,60	0,45
	gesetzt	8,05	3,70	0,46
10	200	8,00	4,80	0,60
	hinzu-	8,10	3,70	0,46
	gesetzt	8,05	3,55	0,44

Mittel 0,50

Beobachtet							Gefunden
Vasser	Salzsäure	Zehntel Antimonl.	$\beta$ Manganl. vorläufig	Hülfseisenlös.	$\beta$ Manganl. schließlich	10 Zehntel Antimonlös. aeq. Manganl.	
I.	50	20	10	17,60	3,30	19,60	17,95
	50	20	10	17,75	8,95	22,20	17,72
II.	50	10	10	17,70	4,50	20,00	17,75
	50	10	10	17,65	9,45	22,30	17,58
III.	100	20	10	17,80	7,05	21,70	18,18
	100	20	10	17,75	7,95	22,10	18,12
IV.	100	10	10	17,80	6,95	21,10	17,62
	100	10	10	17,85	10,40	22,85	17,65
V.	200	20	10	17,35	11,30	23,15	17,50
	200	20	10	17,55	12,90	24,00	17,55
VI.	200	10	10	18,00	9,05	22,15	17,63
	200	10	10	18,15	13,20	24,35	17,75

Dafs die in der Schlufscolumne stehenden Zahlen in einzelnen Fällen so bedeutende Abweichungen von dem Sollverbrauch zeigen ist nicht auffallend, wenn man die Unsicherheit der Eisen-Manganreaction in salzsaurer Lösung in Erwägung zieht. Während diese Methode also für das Antimonoxyd, wo man nur Salzsäure anwenden kann, gänzlich verworfen werden mufs, verdienen jedoch die unter »vorläufig« stehenden Ziffern einige Beachtung. Es zeigen hier nämlich nur die in den Verdünnungen V und VI verbrauchten Manganmengen eine Abweichung gegen den Sollverbrauch, was sich aber dadurch erklären läfst, dafs bei VI, welche Proben trübe waren, wegen fehlender Säure ein Theil der Uebermangansäure nur zu Oxyd reducirt wurde, und dafs bei V, welche zwar klar, aber doch



nur eben so viel Säure enthielten, um das Oxyd in Lösung zu erhalten; ein Theil desselben der Oxydation entging. Unter diesen Voraussetzungen müssen bei IV, welche schwach trübe waren und dasselbe Säureverhältniß wie V hatten, beiderlei Fehler aufgetreten seyn und sich zufälligerweise compensirt haben.

Es wird demnach die Anwendung der Methode einzuschränken seyn auf die Verdünnungen I, II, III. In diesen bleibt die Flüssigkeit bis zum Momente der Röthung farblos; eine Chlorentwicklung findet nicht im Mindesten statt und die einmal hervorgerufene Färbung ist selbst beständiger als die bei der Eisenoxydulreaction in schwefelsaurer Lösung.

Es wurde ferner untersucht ob in Flüssigkeiten von dem Mischungsverhältniß 5 Wasser auf 1 Säure die zur Röthung der Lösung direct verbrauchte Menge der Manganlösung proportional der Antimonmenge sey.

Sept. 24. Eine Mischung von 100 CC. Wasser und 20 CC. Salzsäure erforderte zur Rothfärbung 0,04 Manganlösung, welche Menge also bei den folgenden Zahlen, wenn nicht die Flüssigkeit vorher schon gefärbt war, abgerechnet ist.

Wasser	Salzsäure	Zehntel Antimonlös.	γ Manganlösung	
100	20	5	6,30	} Summa 25,20
	hinzu-	5	6,26	
	gesetzt	5	6,30	
		5	6,34	
100	20	2 × 5	12,58	} Summa 25,18
	hinzuges.	2 × 5	12,60	
100	20	4 × 5	25,16	

In Flüssigkeiten von diesem Säuregehalt ist also die verbrauchte Manganmenge völlig proportional der Antimonmenge.

Obgleich schon die Versuche vom Sept. 6 gezeigt hatten, daß ein geringerer Säuregehalt einen Fehler veranlaßt, wurden doch noch fernere Proben angestellt.

Sept. 25. Angebrachte Correction wegen der Färbung



0,04 Manganlösung bei 100 Wasser und 20 oder 40 Säure;  
0,08 Manganlösung bei 400 Wasser und 20 Säure.

Wasser	Salzsäure	Zehntel		Manganlösung
		Antimonlös.	γ	
100	40	5		6,36
100	20	5		6,38
	hinzu-	5		6,36
	gesetzt	5		6,36
100	10	5		6,22
100	10	5		6,24
400	20	5		6,32
	hinzu-	5		6,34
	gesetzt	5		6,50 (trübe)

wodurch wiederholt die Nichtanwendbarkeit größerer Verdünnungen bestätigt wird.

§. 8. Verhalten der Weinsteinsäure neben den Oxydationen durch Chromsäure und Uebermangansäure.

In meiner früheren Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. 95, S. 216) habe ich bereits angeführt, daß die Weinsteinsäure bei der (Arsenigsäure - Chromsäure - oder) Antimonoxyd-Chromsäure-Reaction ausgeschlossen bleiben müsse, weil sie zu falschen Resultaten führe, ebenso wie (S. 225) daß die Oxalsäure den Chromsäureverbrauch auf eine constante Menge von Eisenoxydul erhöhe.

Wiederholungen dieser Versuche ergaben:

Sept. 4.

Beobachtet						Gefunden
	Wasser	Schwe- felsäure	Fünfzigstel Eisenlös.	Wein- steinsäurelösung	Chrom- lösung	1 Fünfzigstel Eisenlösung aeq. Chromlös.
I.	50	20	51,1	0	20,65	0,404
II.	100	10	51,5	0	20,85	0,405
III.	50	20	50,1	2	37,60	0,755
IV.	100	10	49,4	2	38,00	0,749

Der Mehrverbrauch in den beiden letzten Fällen rührt offenbar davon her, daß sich auf Kosten des Sauerstoffs der Chromsäure Oxydationsproducte der Weinsteinsäure



gebildet haben. Es ist aber auch die Kaliumeisencyanid-reaction unter diesen Umständen unsicher, indem sie mit grosser Langsamkeit eintritt. Versucht man bei einer Probe mit Antimonoxyd etwa den aus III und IV für weinsteinsäurehaltige Lösungen abgeänderten relativen Titer der Eisen- und Chromlösung zu Grunde zu legen, so ergibt sich:

Beobachtet						Gefunden
	Wasser	Salz- säure	Zehntel Antimonl.	Wein- steinsäurelösung	Chrom- lösung	Hälf- eisenl.
V.	100	20	10	0	25,15	11,2
VI.	100	20	10	2	33,30	11,1
						20,65
						23,95

Legte man bei VI ebenfalls den Titer 0,404 zu Grunde, so würde man 27,46, also noch mehr abweichend berechnen.

Bei den durch Uebermangansäure bewirkten Oxydationen gab sich der Einfluss der Weinsteinsäure folgendermassen zu erkennen.

September 3.

	Wasser	Schwe- felsäure	Zehntel Eisenlösung	Wein- steinsäurelösung	$\beta$ Mangan- lösung
I.	100	20	10	0	15,80
II.	200	10	10	0	15,90
III.	100	20	10	2	16,65
IV.	200	10	10	2	17,50

			Zehntel Arsenlösung		
V.	100	20	10	0	18,15
VI.	100	20	10	2	20,45

		Salz- säure	Zehntel Antimonlös.		
VII.	100	20	10	0	16,00
VIII.	200	10	10	0	17,30
IX.	100	20	10	2	16,00
X.	200	10	10	2	16,75

Während bei der Arsenlösung V dunkelbraun gefärbt war, entfärbte sich VI in 5 Minuten. Nach 4 Stunden



wurden zu der bei V erhaltenen dunklen Flüssigkeit noch 2 CC. Weinsteinsäurelösung gesetzt, worauf ebenfalls in 5 Minuten eine Entfärbung eintrat.

Bei Eisenoxydul bewirkt die Gegenwart der Weinsteinsäure ebenfalls einen Mehrverbrauch des Oxydationsmittels.

Bei Antimonoxyd ist in der ersten Verdünnung die Weinsteinsäure unwirksam geblieben, in der andern hat sie sogar einen Minderverbrauch bewirkt. Dieser Erscheinung habe ich anfänglich keine Beachtung geschenkt, bis ich die in Folgendem zu beschreibende genauere Untersuchung derselben vornahm.

§. 9. Verhalten des Antimonoxyds gegen Uebermangansäure bei Gegenwart von Weinsteinsäure.

Hierüber hat Hr. Lenssen (Journ. f. pract. Chemie Bd. 78 S. 197) folgende Versuche mitgetheilt.

»1,2 Grm. *Tartarus emeticus* wurden zu  $\frac{1}{2}$  Liter gelöst und zu folgenden zwei Versuchsreihen verwandt.

I. Einfluss des Wassers.				II. Einfluss der Säure.			
Wasser	Salz- säure	Antimon- lösung	Chamae- leon	Wasser	Salz- säure	Antimon- lösung	Chamae- leon
0	5	10	8,8	250	20	10	10,1
100	5	10	10,4	250	10	10	10,6
200	5	10	10,9	250	5	10	12,6
300	5	10	11,6	250	2	10	14,3
400	5	10	12,2				
500	5	10	14,7.				

Mit der Verdünnung d. h. der Abschwächung der Affinität der Säure durch die basische Massenwirkung des Wassers wächst die Oxydirbarkeit.

Abgesehen von der gänzlichen Verkehrtheit dieser Erklärung (in der That vermindert sich mit der Verdünnung sowohl die Oxydirbarkeit des Antimonoxyds als auch die Reducirbarkeit der Uebermangansäure), ist sie auch unmotivirt, weil keine Rücksicht auf den möglichen Einfluss der Weinsteinsäure genommen wird. Diesen Einfluss unter



verschiedenen Bedingungen festzustellen war der Gegenstand der folgenden Versuche.

Zunächst bereitete ich eine Auflösung von 1,2 Grm. weinsteinsaurem Antimonoxyd-Kali (käuflisches Salz, trübe Krystalle) in  $\frac{1}{2}$  Liter — Lösung A — und eine mit dieser etwa gleich starke salzsaure Lösung von Antimonoxyd, durch Zusatz von 100 CC. Wasser und 20 CC. Salzsäure zu 20 CC. der Zehntel-Antimonlösung — Lösung B. — (In der That war letztere etwas reicher im Antimongehalt, wegen der, erst später festgestellten Verunreinigung des käuflischen Brechweinsteins mit Weinstein.)

Bei Anwendung von je 5 CC. Salzsäure und 10 CC. jeder Lösung wurden verbraucht.

Sept. 17.

mit Wasser	bei A β Manganlösung	bei B
0	7,05	7,45
100	7,05	7,30
200	8,50	7,90
300	9,45	8,10
400	9,70	8,55
500	10,15	8,50

Hieraus ist deutlich zu ersehen, daß ein großer Theil des mit der Verdünnung steigenden Verbrauchs dem Einflusse der Weinsteinsäure zuzuschreiben ist. Daß aber die beiden ersten Zahlen jeder dieser Beobachtungsreihen unter sich wenig Differenz zeigten, führte auf die Vermuthung, daß in concentrirten Lösungen die Oxydation der Weinsteinsäure mehr zurücktreten werde gegen die lebhaftere Sauerstoffaufnahme des Antimonoxys. Ich stellte deshalb die folgenden Parallelreihen an.

Sept. 30. Bei der Reihe A wurden je 5 CC. Zehntel-Antimonlösung mit 1 CC. Weinsteinsäurelösung vermischt, was gerade dem Mengenverhältniß im Brechweinstein entspricht; bei der Reihe B wurde keine Weinsteinsäure zugesetzt. Die bereits angebrachte Correction wegen der Färbung war







Antimonglanz. Von einer durch Pulvern gleichmäßig gemischten Probe aus dem Innern einer sehr reinen Stufe gaben 18,779 Grm. (nachdem diese durch Wasserstoffgas beinahe vollständig reducirt und das rückständige Metall in einer Mischung von Salzsäure und chlórsaurem Kali gelöst war) 0,0597 Grm. unlöslichen Rückstand, also ziemlich genau  $\frac{1}{3}$  Proc., in welcher Höhe auch Schneider (Pogg. Ann. Bd. 98, S. 296) den Quarzgehalt dieses von ihm untersuchten Erzes im Mittel gefunden hat. Indem ich das Atomgewicht des Antimons mit Dexter gleich 122,34 annehme, würden also 100 Th. dieses Erzes 85,61 Th. Antimonoxyd entsprechen.

Als Materialien für die Bestimmung des Antimonoxyds wählte ich die folgenden Verbindungen.

1. *Weinsteinsaures Antimonoxyd - Kali.* Dieses war dargestellt worden durch Extrahiren des käuflichen Salzes (trübe Krystalle) mit einer unzureichenden Menge kalten Wassers und Eindampfen der filtrirten Lösung unter der Luftpumpe. Die erhaltenen Krystalle, einige Tage zwischen Papier getrocknet, waren vollkommen durchsichtig. Dafs dieses Salz nach der Formel  $\text{KO}, \text{Sb}_3, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + \text{HO}$  zusammengesetzt ist, unterliegt keinem Zweifel.

2. Das zur Bereitung von 1. verwendete rohe Salz, wahrscheinlich weinsteinhaltig.

3. *Weinsteinsaurer Antimonoxyd - Baryt.* Dieses Salz hatte ich bereits vor mehreren Jahren durch doppelte Zersetzung verdünnter Lösungen von aequivalenten Mengen Chlorbarium und weinsteinsaurem Antimonoxyd-Ammoniumoxyd dargestellt und den erhaltenen Niederschlag durch Umkrystallisiren gereinigt. Da es in der Zwischenzeit verwittert seyn konnte, so löste ich einen Theil davon in heifsem Wasser und trocknete die durch Erkalten sich abscheidenden Krystalle zwischen Papier so vollständig als möglich.

Ueber die Zusammensetzung dieses Salzes sind von Dumas und Piria Analysen angestellt worden. (Gmelin



Handbuch der Chemie, Aufl. 4, Bd. 5, S. 414). Diese fanden<sup>1)</sup>, indem sie erst das Antimon durch Schwefelwasserstoff entfernten und aus dem Filtrat den Baryt niederschlugen 19,85 Proc. Baryt. Auf die Kohlenstoffbestimmung (11,74 Proc.) legen sie kein Gewicht, insofern bei der Verbrennung der Baryt Kohlensäure zurückgehalten habe. Die Wasserstoffbestimmung (1,72 Proc.) allein<sup>2)</sup> veranlafte sie, dem krystallisirten Salze den etwas abnormen Krystallwassergehalt von  $2\frac{1}{2}$  Aeq. beizulegen, während Gmelin 2 Aeq. annimmt.

Indem ich glaubte, dafs bei der Abscheidung des Schwefelantimons, durch Schwefelsäurebildung, sich leicht Baryt mit demselben niederschlagen könne, habe ich vor mehreren Jahren versucht den Barytgehalt des Salzes direct zu bestimmen<sup>3)</sup>. Die angegebenen Mengen wurden in der etwa 200 fachen Menge Wassers, unter Zusatz von so viel Salzsäure, dafs die Flüssigkeit wieder klar wurde, gelöst und sodann in der Wärme durch zugesetzte verdünnte Schwefelsäure der schwefelsaure Baryt abgeschieden. Der Niederschlag wurde heifs abfiltrirt, erst mit verdünnter Salzsäure bis das Filtrat nicht mehr von Schwefelwasserstoff gefärbt wurde, dann mit Wasser gewaschen. Bei einer der Proben wurde aus dem Filtrat das Antimon durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, abfiltrirt, der nach dem vorläufigen Trocknen vom Filtrum trennbare Theil des Schwefelantimons bei  $200^{\circ}$  getrocknet und der auf dem Filtrum zurückgebliebene Theil volumetrisch mittelst Chromsäure und Eisenoxydul bestimmt.

1) Soviel ich mich aus einer früheren Durchsicht des Originals erinnere.

2) Man findet bei den besten Elementaranalysen häufig 0,1 Proc. Wasserstoff zu viel.

3) Diese Versuche zielten auf eine Atomgewichtsbestimmung des Antimons. Indessen gelang es mir nicht, das Salz bei  $215^{\circ}$  zu trocknen, ohne dafs sich Spuren brenzlicher Producte entwickelten.



		Gefunden Proc. Baryt
I.	1,8242 Grm. gaben 0,5730 Grm. schwefelsauren Baryt . . . . .	20,62
II.	5,0108 Grm. gaben 4,6358 bei 130° getrockneten Rückstand; hiervon 4,5985 Grm. gaben 1,5503 Grm. schwefels. Baryt . . . . .	20,48
III.	4,4013 Grm. gaben 1,3656 Grm. schwefelsauren Baryt . . . . .	20,37
IV.	5,2310 Grm. gaben 4,6965 bei 215° getrockneten Rückstand; hiervon 4,6885 gaben 1,6205 Grm. schwefels. Baryt . . . . .	20,38
	Mittel	20,46.

Ferner 1,8242 Grm. gaben 0,8110 Grm. getrocknetes Schwefelantimon. Der Rest davon auf dem Filtrum erforderte 2,6 CC. Achtel-Chromsäurelösung, aeq. 0,0280 Grm. Schwefelantimon. Im Ganzen also 0,8390 Grm. Schwefelantimon, aeq. 39,53 Proc. Antimonoxyd. Die Resultate sind also:

	Dumas u. Piria.	Kessler.	Berechn. nach Formel $\text{BaO, SbO}_2,$ $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_{10} + 2\text{aq.}$	Berechn. nach Formel $\text{BaO, SbO}_3,$ $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_{10} + 2\frac{1}{2}\text{aq.}$
Baryterde	19,85	20,46	20,52	20,28
Antimonoxyd	—	39,53	39,24	38,78
Kohlenstoff	11,74	—	12,87	12,72
Wasserstoff	1,72	—	1,61	1,72
Sauerstoff	—	—	25,76	26,50
			100,00	100,00.

Ich nehme daher nur 2 At. Wasser in dem krystallisirten Salze an.

4. *Weinsteinsaurer Antimonoxyd-Strontian.* Gepulverter Brechweinstein wurde in einer fast gesättigten Lösung von salpetersaurem Strontian gelöst, die Flüssigkeit im Wasserbade allmählig erhitzt. Die dadurch erhaltenen Krystalle, mit heißem Wasser gewaschen wurden durch öfteres Schütteln mit kaltem Wasser theilweise gelöst und durch Erhitzen krystallisirt. Diese Krystalle ebenfalls mit



heißem Wasser abgespült wurden im Wasserbade getrocknet.

Die früher von mir (Pogg. Ann. Bd. 75 S. 410) angegebene Zusammensetzung dieses Salzes,  $\text{SrO}$ ,  $\text{SbO}_3$ ,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$  ist von Marignac (vgl. Kopp, Jahresbericht 1859 S. 286) bestätigt worden. In einer Hinsicht muß ich jedoch meine früheren Angaben berichtigen, wonach dieses Salz bei  $220^\circ$  nur  $\frac{1}{4}$  Proc. Wasser verlieren sollte. Es würde hiernach sich nicht ebenso wie die übrigen Salze von analoger Zusammensetzung verhalten, welche nach Dumas und Piria sämtlich 2 Atome des Constitutionswassers verlieren. Indem ich damals das Trocknen im Luftbade im bedeckten Tiegel vorgenommen, ist der Wasserverlust wohl zu gering ausgefallen. Ich habe daher später diesen Versuch wiederholt und gefunden, daß

8,3944 Gramm, bei  $100^\circ$  getrocknetes Salz, bei 200 bis  $220^\circ$  im Oelbade in einem Strome trockner Luft erhitzt, bis das Gewicht nach mehrstündigem Erhitzen sich nur noch um 1 Millgrm. verringerte, hinterließen 7,9238 Grm. Rückstand, der Wasserverlust betrug also 5,60 Proc., während 2 Atom aus der Formel  $\text{SrO}$ ,  $\text{SbO}_3$ ,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$  5,45 Proc. entsprechen würden.

5. Die zur Bereitung des vorigen Salzes benutzte erste wahrscheinlich mit salpetersaurem Strontian verunreinigte Krystallisation.

6. *Schwefelsaures Eisenoxydul Ammoniumoxyd* nach der Vorschrift von Mohr (Titrimethode, Aufl. 2, S. 155) bereitet.

Die abgewogenen Mengen Antimonglanz wurden in je 50 CC. Salzsäure bei gelinder Wärme gelöst. Der noch absorbirte Schwefelwasserstoff wurde aber, um nicht Antimonchlorid zu verflüchtigen, nicht durch Kochen ausgetrieben, sondern durch eine zur Bildung des Sulphochlorids hinreichende Menge einer salzsauren Lösung von Quecksilberchlorid entfernt. Das Ganze wurde nach dem Abkühlen auf 100 CC. verdünnt. Das geringe Volum, welches der Niederschlag einnahm, konnte vernachlässigt werden.



Jedes der weinsteinsäuren Salze wurde in 30 CC. Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit auf 100 CC. verdünnt; das Eisendoppelsalz mit 10 CC. Schwefelsäure auf 100 CC. gelöst.

Nachdem diese Lösungen sämmtlich vorher mit demselben Meßgefäße bereitet und die kurze Zeit bis zu ihrer Verwendung in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt waren, wurden zu jeder Probe mittelst derselben Vollpipette 5 CC. abgemessen und bei den Antimonhaltigen mit 20 CC. Salzsäure und 100 CC. Wasser, bei dem Eisendoppelsalz mit 10 CC. Schwefelsäure und 100 CC. Wasser vor der Prüfung mittelst Manganlösung vermisch. Der Titer der letzteren ist nach der angeführten Zusammensetzung des Antimonglanzes berechnet.

October 7.

Antimonglanz Mllgrm.	$\frac{1}{20}$ der Lösung erforderten γ Manganlösung CC.	1 CC. γ Manganlösung aequiv.	
		Antimonglanz Mllgrm.	Antimonoxyd Mllgrm.
959,8	13,34	3,597	
	13,36	3,592	
862,8	11,98	3,600	
	11,98	3,600	
		Mittel 3,597	3,079

	Angewendete Menge d. Salzes Mllgrm.	$\frac{1}{20}$ der Lösung erf. γ Manganl. CC.		In 100 Theilen gefunden Antimonoxyd		In 100 Thn. berechnet Antimonoxyd
		I	II	I	II	
1. Kalisalz, rein	1629,4	11,50	11,50	43,47	43,47	43,74
2. Kalisalz, unrein	1632,1	11,12	11,10	41,96	41,88	—
3. Barytsalz	1732,0	11,10	11,12	39,45	39,52	39,24
4. Strontiansalz, rein	1632,4	11,72	11,76	44,23	44,38	44,32
5. Strontiansalz, unrein	1630,4	11,50	11,52	43,44	43,52	—
6. Eisendoppel- salz	3931,8	11,86	11,84	(Eisenoxydul) 18,30	(Eisenoxydul) 18,36	18,37

Indem schon vorher (§. 9, Sept. 30 XI bis XIII) gezeigt wurde, daß man auch bei Anwendung der zwei- oder dreifachen Menge der hier zur Analyse gebrauchten Antimon-



verbindungen übereinstimmende Resultate bei der Mischung von 100 CC. Wasser und 20 CC. Salzsäure erhält, so dürfte sich diese Methode innerhalb der angegebenen Gränzen, wenn auch nur für beschränkte Zwecke eignen. Nöthigenfalls könnte man durch eine vorläufige Probe den Antimongehalt annähernd bestimmen und danach die zu wählenden Verhältnisse zwischen der Menge der Substanz, Säure und Wasser bemessen.

Iserlohn im November 1862.

### III. Ueber das Verhalten einiger Farbstoffe im Sonnenspectrum; von Dr. J. Haerlin.

Obwohl seit Brewster's Arbeiten über das Verhalten der Farbstofflösungen im Sonnenspectrum mehrere darauf bezügliche weitere Untersuchungen erschienen sind, und besonders J. Müller (Diese Ann. Bd. 72 S. 76) eine Anzahl gefärbter Lösungen einer genaueren Prüfung unterworfen hat, ist doch in fast allen bisherigen Arbeiten allein die Tendenz ersichtlich, physikalische Fragen allgemeinerer Art zur Lösung zu bringen und eine etwas umfassendere Vergleichung einiger ihrer Färbung nach ähnlicher Farbstoffe zum Zweck ihrer Charakterisirung meines Wissens noch nicht versucht. Auf den Nutzen dieser letzteren machte zwar Hr. Prof. Hoppe in seiner Abhandlung „über das Verhalten des Blutfarbstoffes im Sonnenspectrum“ (Virchow's Arch. Bd. 23) schon aufmerksam; auch muß jene um so wichtiger erscheinen, als es im Ganzen sehr an geeigneten objectiven Mitteln zur Unterscheidung der Farbstoffe fehlt, die subjectiven Eindrücke aber, welche die feinen Nüancen der Färbungen im Auge hervorrufen, und auf welche sich häufig die Unterscheidung sowohl, als die technische Bewegung stützen, sind eben offenbar durch nichts anderes bedingt,



als durch die Combination der Einflüsse, welche die betreffenden Farbstoffe auf Licht von verschiedener Brechbarkeit ausüben. Die Beobachtung ergibt, daß die Lichtabsorption in jedem Farbstoffe je nach der Brechbarkeit der Lichtstrahlen eine mehr oder weniger intensive ist. Kein Farbstoff ist gefunden, welcher nur von Licht bestimmter Wellenlänge absorbirte, und ebenso wenig ist ein Farbstoff bekannt, der nur das Licht einer bestimmten Brechbarkeit verschonte; alle unsere Farbstoffe geben im weissen Lichte Mischfarben, in starker Concentration oder dicken Schichten dem weissen Lichte dargeboten sogar oft eine total andere Mischfarbe, als in verdünnter Lösung oder dünner Schicht (so z. B. Indigo, Chromsalze). Die relative Absorptionsintensität, welche ein Farbstoff gegen die einzelnen Strahlen des Spectrums zeigt, läßt sich nun leicht ermitteln und giebt für diejenigen Farbstoffe, welche nahe bei einanderliegende Theile des Spectrums sehr verschieden stark afficiren, ein gutes Unterscheidungsmittel; ja man wird auch aus der Berücksichtigung dieser Absorptionsverhältnisse manchen Nutzen für die Hervorbringung bestimmter Färbungen durch Mischung von Farbstoffen ziehen können.

Ich gebe im Folgenden eine Zusammenstellung der wichtigeren Farbstoffe, so weit es erreichbar war, auf bestimmte Stoffquantitäten bezogen. Zu einer genaueren und zugleich übersichtlichen Darstellung bediente ich mich der graphischen Aufzeichnung, indem ich die Absorptionsintensitäten, ausgedrückt in Concentrationsgraden, bei gleicher Dicke der Schicht, in welcher die Lösung untersucht wurde, auf die einzelnen Spectralabschnitte auftrug. Die Concentrationsgrade bezeichnen zugleich die Anzahl Cubikcentn. Wasser oder Alkohol, die zur Verdünnung in Portionen von anfangs 2 bis 5, später 50 bis 100 einer Lösung von bekanntem oder unbekanntem Gehalt an Farbstoff zugesetzt wurden, und sind auf den graphischen Darstellungen durch die angegebenen Zahlen ausgedrückt; die Grenzen der Absorptionscurven wurden einerseits durch diese Zahlen, andererseits durch die Fraunhofer'schen Linien bestimmt. Das schwarze



Feld der Abbildungen bedeutet die Absorption des Lichtes selbst. Die Untersuchungen wurden mit 5 bis 10 CC. von Farbstofflösungen, die wo möglich so concentrirt waren, daß sie kein oder nur wenig Licht durchließen, begonnen, und dann weiter verdünnt. Der Apparat, der zu den Bestimmungen diente, ist einfach und der gleiche, wie ihn Hr. Prof. Hoppe, in dessen Laboratorium ich dieselben ausführte, und dessen gefälliger Unterstützung ich bei dieser Arbeit viel zu verdanken habe, bei seinen Beobachtungen anwandte: Das Sonnenlicht wird mittelst des Heliostaten und eines Reflexionsspiegels durch einen Spalt im Fensterladen geworfen, innerhalb desselben durch eine Sammellinse aufgefangen und durch das Schwefelkohlenstoffprisma gebrochen; es geht dann durch die gefärbte Lösung, welche sich in dem sogenannten Haematinometer befindet, einem Gefäße, dessen zwei parallele plane Glaswände 1 Centm. von einander entfernt sind. Die Beobachtung geschieht mit einem Fernrohr.

Bei den Untersuchungen machen sich verschiedene Einflüsse geltend, so namentlich die Atmosphäre, die häufig eine Ab- oder Zunahme von Blau und Violett im Spectrum bewirkt; ferner wird durch den Schwefelkohlenstoff, der bei dem Gebrauch leicht gelblich wird und oft gewechselt werden muß, viel Violett absorbiert, was auch der Grund seyn mag, daß bei den gemachten Untersuchungen bei Gegenwart von Roth und Blau das Violett erst nach letzterem erschien; ein Quarzprisma, das sich zu den Untersuchungen wohl besser eignen würde, stand leider nicht zu Gebote.

Die *Anilinfarben* stimmen darin überein, daß sie in ihren verdünnten Lösungen einen Absorptionsstreifen zeigen, der sich bei weiterer Verdünnung lange erhält. Die Lage des Streifens ist jedoch je nach dem Gehalt an Blau oder Roth verschieden. Die verwendeten Anilinfarben wurden in möglichst reinem und krystallisirtem Zustande aus der bekannten R. Knosp'schen Fabrik in Stuttgart erhalten.

*Rosein*, Fig. 1 Taf. II. Der Streifen liegt genau zwischen



den Linien *D* und *E*. Es scheint diesem Farbstoff das Gelb vollständig zu fehlen, denn es wird mit großer Intensität absorbiert. Zur Untersuchung wurden 10 Mllgrm. Rosein verwendet; der Streifen erlangte bei Verdünnung auf 1000 CC. seine geringste Breite, welche er, indem er seiner ganzen Breite nach bei der Verdünnung nach und nach heller wurde, bis zum Verschwinden behielt. Bei 5000 CC. Verdünnung war der Streifen in 1 Centim. dicker Schicht noch deutlich zu erkennen, und lässt sich daher von diesem Farbstoff noch  $\gamma\gamma\gamma\gamma\gamma\gamma$  in Lösung entdecken. Die Gränze der Absorption ist gegen Roth zu ziemlich scharf, und schreitet hier mit der Verdünnung langsam und gleichförmig rückwärts. Gegen Violett zu ist die Gränze weniger scharf, der Uebergang von hell zu dunkel unbestimmter, und schreitet viel rascher rückwärts als bei Roth. Die Verdünnung wurde fortgesetzt bis auf 6000 CC., wo der Streifen verschwand.

*Anilinblau*, Fig. 2. 20 Mllgrm. wurden mit Alkohol gelöst und verdünnt. Roth's Licht geht schon durch sehr concentrirte Lösung, blaues Licht erscheint bei 15 CC.; obgleich noch ziemlich schwach, nimmt es mit der Verdünnung an Licht und Ausdehnung rasch zu, bis bei 160 CC. der Streifen nicht mehr schmaler, sondern nur heller wird. Die Gränze der Absorption ist gegen Violett zu schlecht, gegen Roth zu besser; der Streifen ist etwas breit, trägt *D* in der Mitte und verschwindet schon bei 400 CC. Verdünnung.

*Anilinviolett*, Fig. 3. Das Verhalten dieses Farbstoffes stellt sich zwischen das von Rosein und Blau. Blau erscheint zuerst bei *G*, nimmt mit der Verdünnung etwas langsamer zu, als bei Anilinblau. Der Streifen liegt jenseits *D*, hält also gerade die Mitte zwischen dem von Rosein und Anilinblau, auch hält er bei der Verdünnung länger aus als bei Blau. Es wurden zur Untersuchung 10 Mllgrm. verwendet, und dennoch war der Streifen bei 600 CC. noch schwach sichtbar. Die Untersuchungen im Spectrum geben somit das Mittel zu bestimmen, ob in ei-



nem Anilinfarbstoff mehr oder weniger Roth enthalten sey. Eine Mischung von Rosein mit Anilinblau zeigt, wenn das Verhältniß richtig getroffen ist, das gleiche Verhalten im Spectrum wie Anilinviolett. Was uns diese Farben so feurig erscheinen läßt, ist, wie es scheint, der vollständige Mangel an Gelb. Roth ist selbst in reinem blauem Farbstoff noch vorhanden.

*Blauholz*, Fig. 4. Die Abkochung von Blauholz giebt verdünnt einen ähnlichen Streifen wie Rosein, jedoch verschwindet dieser viel rascher als der von Rosein. Es wurden die Beobachtungen mit 10 CC. neuer Flüssigkeit begonnen, die gerade noch rothes Licht durchliefs. Roth nahm bei der Verdünnung rasch zu, hatte immer scharfe Gränze. Blau nahm noch rascher zu, hatte dagegen schlechtere Gränze. Das Stück von *F* bis *G* zeigte sich bei Verdünnung auf 70 CC. Von 180 CC. an wird der Streifen nicht mehr schmaler, verliert dann rasch an Intensität und hört bei 250 CC. ganz auf.

*Fernambuk*, Fig. 5. In einer Abkochung von Fernambuk nimmt Roth mit der Verdünnung rasch und gleichförmig zu bis auf 330 CC., die Gränze ist scharf. Blau erscheint erst bei 160 CC., nimmt mit schlechter Gränze rasch zu. Die Absorption wird von 350 CC. nicht mehr schmaler und bildet einen Streifen, der diesseits *E* liegt und bei Verdünnung auf 450 CC. verschwindet.

*Persio*, Fig. 6. Es wurde 1 Grm. zur Lösung verwendet, diese läßt sehr viel Roth durch, die Gränze ist sehr scharf und weicht zurück, bis sie bei 120 CC. jenseits *D* den Absorptionsstreifen erreicht. Blau ist bei 25 CC. Verdünnung von *F* bis über *G* hinaus sichtbar, es nimmt mit schlechter Gränze rasch zu bis auf 120 CC. Der sehr schmale Streifen ist bis zu 230 CC. sichtbar.

*Cochenille*, Fig. 7. Von 2,5 Grm. Cochenille wurden 10 CC. Auszug bereitet und dieser weiter verdünnt. Roth nimmt dabei gleichförmig zu, bis es bei 1000 CC. *E* erreicht. Die Gränze ist sehr scharf. Blau erscheint spät, erst bei 600 CC. Es dehnt sich mit verwischter Gränze



aus bis *F*. Der breite Streifen von *E* bis *F* hört bei 1500 CC. Verdünnung auf.

**Alkalischer Cochenilleauszug**, Fig. 8, bietet ein ganz anderes Bild dar, Blau erscheint viel früher, nimmt weniger rasch zu, die Gränze ist ebenfalls schlecht; auch das scharf begränzte Roth nimmt weniger rasch zu. Bei 400 CC. beginnt der breite Streifen sich in der Mitte zu erhellen, es entstehen dadurch zwei Streifen, einer diesseits nahe bei *E*, der andere bei *D*, jener verschwindet schon bei Verdünnung auf 700 CC., dieser erst bei 1300 CC. Das Violet nimmt sehr langsam zu und hat immer eine schlechte Gränze, so daß diese schwer genau bestimmt werden kann. Die Absorptionsfähigkeit des alkalisch gemachten Cochenilleauszugs ist viel gröfser, als die des neutralen, denn ersterer wurde zu den Beobachtungen viermal verdünnter genommen als dieser.

**Sandelholz** Fig. 9. Im weingeistigen Auszuge nehmen Roth und Gelb anfangs rasch zu, bis *E* bei etwa 350 CC. sichtbar wird; von da ab schreitet die scharfe Gränze nur mehr langsam rückwärts. Blau erscheint erst zwischen 500 und 550 CC. Verdünnung, dehnt sich dann, mit schlechter Gränze, rasch aus, bleibt aber noch lange alterirt. Die zwei sich zeigenden Streifen sind sehr markirt, und können mit denen des alkalischen Cochenilleauszugs nicht verwechselt werden, da sie eine ganz andere Lage besitzen. Der Streifen jenseits dicht bei *F* verschwindet etwas früher, als der zwischen *E* und *C* gelegene, der bei Verdünnung auf 2000 CC. verschwindet.

**Schwefelsaurer Indigo** Fig. 10. Roth ist zuerst sichtbar; es nimmt rasch zu, bis es bei Verdünnung auf 250 bis 300 CC., die Mitte zwischen *C* und *D* erreicht; es ist immer gut begränzt. Schlechter ist auch hier wieder Blau begränzt, von welchem bei Verdünnung auf 25 CC. schon ein großes Stück von *F* bis beinahe *G* sichtbar ist; es dehnt sich schnell aus, bis die Gränze bei 300 CC. jenseits *D* angelangt ist. Der hier gebildete Streifen ist bis 500 CC. sichtbar.



**Berlinerblau in Oxalsäure gelöst** Fig. 11. Die Absorption, die diese Lösung hervorbringt, zeigt ein ganz anderes Bild, als die der früheren, indem hier Roth ganz fehlt. Bei Verdünnung concentrirter undurchsichtiger Lösung erscheint zuerst das Blau zwischen *F* und *G*, dehnt sich nach beiden Seiten, schlecht begränzt, rasch aus; das äußerste Roth bleibt am längsten dunkel und wird erst bei Verdünnung auf 500 CC. hell.

Von rothen und blauen Farbstoffen ist noch zu erwähnen:

**Murexid.** 1) *Purpursures Ammoniak*. Bei concentrirter Lösung erscheint Roth bis *C*, sowie Violett bis *G* zuerst, das Spectrum dehnt sich von beiden Seiten aus; bei einiger Verdünnung ist das Stück von *D* bis *F* noch dunkel, doch nimmt auch dieses von beiden Seiten noch ab, bis das ganze Spectrum hervortritt.

2) *Purpursures Natron*. In concentrirter Lösung ist Roth bis *C* sichtbar, sowie ein undeutliches Stück von Blau, welches mit der Verdünnung rasch zunimmt und eine schärfere Gränze bekommt. Auch Roth dehnt sich aus, so daß zuletzt bloß noch ein Absorptionsstreifen diesesits von *E* bleibt.

*Limarothholz* verhielt sich ähnlich wie Fernambuk. Roth erscheint zuerst, Violett und Blau dagegen sehr spät. Der gut begränzte Absorptionsstreifen liegt diesesits *E*.

**Alizarin.** Roth erscheint zuerst bis *D*, dann kommt Blau und Violet, bei weiterer Verdünnung bleibt das Stück jenseits *D* bis jenseits *C* noch verdunkelt. Der mittlere Theil dieser Verdunklung erhellet sich und an den Gränzen bleiben zwei Streifen, während auch Blau und Violet heller werden. Die Streifen halten nicht lange aus. Das Verhalten des Alizarin's hat Aehnlichkeit mit dem eines alkalischen Cochenilleauszugs, nur liegen beide Streifen bei Alizarin mehr gegen Blau, da der eine zwischen *D* und *E*, der andere auf *C* liegt.

**Lackmus.** Auch Lackmus hat einen Absorptionsstreifen



auf *D*: concentrirte Lösungen verhalten sich im Uebrigen wie Persio.

*Pikrinsäure* Fig. 12 zeigt ebenfalls ein eigenthümliches Verhalten, sie hat ein ungeheures Absorptionsvermögen für Blau und Violet. Es wurde mit 10 CC. einer gesättigten alkoholischen Lösung begonnen, dabei war Roth, Orange, Gelb und Grün sichtbar bis beinahe *F*, bei Verdünnung auf 30 CC. wurde auch dieses sichtbar; die Gränze schritt nun langsam aber gleichförmig vor, so dafs sie bei Verdünnung auf 1500 CC. beinahe *G* erreicht. In gleicher Weise schreitet sie bei noch stärkerer Verdünnung noch weiter vor, bei 4000 CC. liegt *G* frei, bei 7000 CC. ist die Gränze in der Mitte zwischen *G* und *H*, dabei aber sehr verwischt. Erst bei Verdünnung auf 25000 CC. war das Spectrum ganz frei.

Aehnlich der Pikrinsäure verhalten sich auch andere gelbe Farbstoffe, d. h. sie lassen rothes und gelbes Licht durch, und bei der Verdünnung nimmt das Spectrum successive zu, bis zuletzt auch Violett frei wird, ohne dafs sich Absorptionsstreifen zeigen; die Gränzen der Absorption sind dabei immer schlecht, besonders wenn sich diese dem Blau und Violett nähert. Hierher gehören *Gummigutt*, *Gelbholz*, *Gelbbeeren*, *Purree*, *Sumac*, *Orlean*, *Quercitron*, *Curcuma* u. a. m. Unter diesen Farbstoffen hat *Curcuma* die grösste Absorptionsfähigkeit für Blau und Violett, es absorhirt diese noch in grofser Verdünnung. Zugleich zeichnet sich dieses sowie *Orlean* dadurch aus, dafs von einer gewissen Verdünnung an die Gränze gegen Blau nicht mehr weiter schreitet, sondern das ganze Blau und Violett zugleich heller werden, und der ganzen Breite nach auf einmal erscheinen.

Die orangen Farbstoffe haben häufig Absorptionsstreifen; z. B. *Safran* zeigt einen zwischen *D* und *E*. Blaues Licht dringt schon bei mäfsiger Verdünnung durch; Violett, das am längsten dunkel bleibt, wird schon vor dem Verschwinden des Streifens sichtbar.



Die weingeistige Lösung von *Drachenblut* läßt concentrirt bloß rothes Licht bis *C* durchgehen; verdünnter erzeugt die Lösung, namentlich wenn sie alkalisch gemacht ist, einen breiten Streifen zwischen *C* und *D*, der übrigens bald verschwindet.

Eine Vergleichung der Einflüsse dieser sämtlichen Farbstoffe auf das Spectrum ergibt einige merkwürdige Resultate.

1. Farbstoffe, welche in ihrer Mischfarbe in gewissen Concentrationen im weißen Lichte nicht wohl zu unterscheiden sind, können total verschiedene Einwirkung auf einzelne Theile des Spectrums haben.

2. Nirgends zeigen sich so häufig kräftige Unterschiede in der Absorptionsintensität für benachbarte Spectraltheile, als im Gelb und Gelbgrün.

3. Besonders gute Erkennung giebt die Spectraluntersuchung für folgende Farbstoffe: Rothe, violette und blaue Anilinfarbstoffe, Blauholz, Fernambuk, Persio, Lakmus, Cochenille, Murexid, Limarothholz, Alizarin, Sandelholz, Indigo, Berlinerblau, Drachenblut, Safran, Orlean, Picrinsäure, Curcuma.

Tübingen im August 1862.



IV. *Erklärung des atomistischen Wesens des tropfbar-flüssigen Körperzustandes, und Bestätigung desselben durch die sogenannten Molecularbewegungen; von Chr. Wiener.*

Im Folgenden beabsichtige ich eine Erklärung des atomistischen Wesens des tropfbar-flüssigen Körperzustandes zu geben, und die mikroskopischen Beobachtungen der sogenannten Molecularbewegungen darzustellen, die ich zur Prüfung jener Erklärung ausführte. Es bildet dieselbe einen Theil der atomistischen Wärmetheorie, welche ich in einer größeren Arbeit versucht habe, die demnächst erscheinen wird. Ehe ich auf den hier darzustellenden Hauptgegenstand eingehe, muß ich des Verständnisses halber einige Sätze dieser Theorie anführen und kurz erläutern.

1. *Der Stoff zerfällt in Körperatome, welche sich gegenseitig anziehen, und in die Aetheratome, welche sich abstoßen. Die Körper- und die Aetheratome stoßen sich ab.* Die letzteren befinden sich in den leeren Räumen zwischen den Körperatomen, oder den von ihnen durch Gruppierung gebildeten Molecülen, und bewirken durch ihre abstoßende Kräfte, daß sich diese weder unter einander noch mit den Aetheratomen berühren, und daß sie auch selbst unter einander nicht in Berührung kommen. Die gewöhnliche Annahme der Anziehung der Körper- und Aetheratome hat zur Folge, daß sich dieselben bis zur Berührung nähern und daß letztere gleichsam eine Rinde von bestimmter Dicke um erstere bilden. Dadurch ist aber Gemeinsamkeit der Bewegung des Körperatoms und des umgebenden Aethers bedingt, während die zu gebende Erklärung des Flüssigkeitszustandes Unabhängigkeit der Bewegungen beider fordert; diese wird aber durch die Annahme der Abstoßung der Körper- und Aetheratome gegeben. Es wird sich in diesem Falle aller Aether ebenso wenig von dem körperlichen Stoffe ganz trennen, wie er sich im ersten Falle auf ihm



verdichten würde. Der Aether im Weltraume gestattet dem zwischen den Körpermoleculen befindlichen Aether, der von geringerer Dichte als er selbst ist, nicht den Austritt.

2. *Die Wärme eines Körpers besteht in einem Schwingungszustande seiner Aetheratome und Körpermoleculé.* Die große Masse der letzteren ist kein Hinderniß ihrer Theilnahme an den Schwingungen. Denn wenn ein Körpermolecul, von gleicher Masse wie ein Aetheratom, durch die wechselnden Kräfte, welche durch die Schwingungen der umgebenden Aetheratome erzeugt werden, Schwingungen von gleichem Wechsel oder gleicher Dauer machen müßte, so gilt dies ebenso von einem Molecul von größerer Masse, weil mit der Masse auch die wirkenden Kräfte in gleichem Verhältnisse zunehmen. Nur ist eine größere Arbeit zur Erzeugung des Schwingungszustandes nöthig.

3. *Mit der Zunahme der Schwingungsweite ist verbunden:*

a) *eine Zunahme der lebendigen Kraft in der Gleichgewichtslage;*

b) *eine Abnahme der Schwingungsdauer.* So lange die Schwingungen sehr klein sind, steht die in die Gleichgewichtslage zurücktreibende Kraft mit der Ausweichung in Verhältniß, und dann haben die Schwingungen von verschiedener Weite doch die gleiche Dauer. Wenn aber, wie bei dem Wärmezustand eines Körpers angenommen werden muß, die Schwingungsweiten größer sind, nimmt die zurücktreibende Kraft rascher als die Ausweichung zu, wodurch eine Abnahme der Dauer hervorgebracht wird.

c) *Eine Ausdehnung des Körpers.* Denn wenn, nachdem die Gleichgewichtslage bestanden hat, Schwingungen um dieselbe erzeugt werden, so ist das Mittel der wechselnden Abstände zweier Atome zwar wieder der Abstand der Gleichgewichtslagen; aber das Mittel der wechselnden Kräfte ist größer als die Kraft in der Gleichgewichtslage, weil sich die Kräfte in irgend einem umgekehrten Verhältnisse mit den Abständen ändern. So entsteht also eine Zunahme der mittleren Kraft, welche mit der Schwingungs-



weite wächst, und dadurch muß eine Vergrößerung der Abstände der Gleichgewichtslagen, d. i. eine Ausdehnung des Körpers, erfolgen.

4. Die Temperaturen zweier Körper sind gleich, wenn die Schwingungsdauer der Atome in ihnen gleich sind. Denn man sagt in der Physik, daß zwei Körper gleiche Temperatur haben, wenn bei Berührung derselben jeder seinen Rauminhalt nicht ändert. Dazu ist aber nöthig, daß jeder die Schwingungsdauer seiner Atome nicht ändert. Dieselbe kann aber an den Berührungsstellen nur dann ungeändert bleiben, wenn sie in beiden dieselbe ist, weil sonst eine Ausgleichung, also eine Veränderung derselben eintreten würde.

5. Die auf einen Körper übertragene Wärmemenge ist die Zunahme der lebendigen Kraft der schwingenden Atome und die durch die Stellungsveränderung der Atome geleistete Arbeit (die lebendige Kraft ist dabei durch  $\frac{1}{2}mv^2$  und nicht durch  $m\phi^2$  definiert).

Wir kommen nun zu der Frage: worin besteht der Flüssigkeitszustand der Körper? Bei dem Schmelzen wird eine große Wärmemenge gebunden, latent gemacht; die Arbeitsgröße, welche sie ausmacht, wird — ohne die Temperatur zu erhöhen — allein zur Ueberführung in den Flüssigkeitszustand verwendet. Diese Arbeit muß nun entweder zur Ueberwindung von inneren Kräften bei einer Aenderung der Lagerung der Atome, oder zur Vermehrung der lebendigen Kraft verbraucht und in einer dieser Formen im Körper angesammelt werden. Der erste Fall kann aber nicht stattfinden. Denn eine durchgehende Entfernung der Körpermoleculé von einander tritt häufig gar nicht ein; viele Körper, wie z. B. Eis, vermindern vielmehr beim Schmelzen ihren Raum. Eine Verbindung mehrerer Moleculé zu einer Gruppe, oder ein Zerreißen solcher Gruppen, kann aber auch nicht eintreten; das erstere nicht, weil dabei Arbeit nicht verbraucht, sondern erzeugt würde, das zweite nicht, weil die vereinzelter Moleculé durch die Vereinzelung näher zusammenrücken und somit unverschiebbarer



werden würden, während sie im flüssigen Körper verschiebbar sind. *Es muß also die verbrauchte Arbeit zur Vermehrung der lebendigen Kraft der schwingenden Atome verwendet werden.* Aber auch hiegegen scheint sich die Erwägung zu erheben, daß eine Steigerung der lebendigen Kraft durch eine Verminderung der Schwingungsdauer hervorgebracht wird, und daß damit eine Erhöhung der Temperatur verbunden wäre, die aber bei dem Schmelzen nicht eintritt.

Hier faßte ich nun den Gedanken, ob nicht vielleicht *zweierlei Richtungen der Schwingungen der Molecüle*, einmal gleich- und ein andermal entgegengesetzt gerichtet, mit denen der Aetheratome möglich wären, und ob nicht darin der Unterschied beider Körperzustände liegen könne. Vergleichen wir zwei solche Schwingungen mit übereinstimmender lebendigen Kraft in der Gleichgewichtslage. Die in diese Lage zurücktreibenden Kräfte werden durch die Abstandsveränderungen der benachbarten Atome hervorgebracht. Bei gleicher Schwingungsrichtung werden die Abstandsveränderungen durch die Unterschiede der gleichzeitigen Ausweichungen — welche auch bei gleicher Schwingungsweite durch die jedenfalls vorhandenen Phasenunterschiede erzeugt werden — hervorgebracht, bei entgegengesetzter Schwingungsrichtung dagegen durch die Summe der gleichzeitigen Ausweichungen. Bei letzteren sind daher die Abstandsunterschiede und deswegen auch die zurücktreibenden Kräfte bei gleicher Ausweichung des Körpermolecüls größer, als bei ersteren; und hieraus folgt, daß eine mit denen der Aetheratome gleichgerichtete Schwingung der Körpermolecüle, bei gleicher lebendiger Kraft in der Gleichgewichtslage, eine größere Dauer hat, als eine entgegengesetzt gerichtete, und daß sie daher an lebendiger Kraft und Weite wachsen muß, damit die Dauer auf dieselbe heruntersinke. Somit ergäbe sich zunächst: *In den festen Körpern ist die Schwingungsrichtung der Molecüle mit denen der Aetheratome entgegengesetzt, in den flüssigen gleichgerichtet; die Schmelzwärme wird zur Erhöhung der le-*



benötigen Kraft verwendet, welche bei der Umkehrung der Schwingungsrichtung nothwendig ist, um die Schwingungsdauer oder Temperatur ungeändert zu erhalten.

Wird aber auch durch die Umkehrung der Schwingungsrichtung die der Flüssigkeit zukommende *Verschiebbarkeit der Theilchen* hergestellt? Fassen wir zuerst den Uebergang der einen Schwingungsrichtung in die andere ins Auge. Wenn ein fester Körper erwärmt wird, so nimmt die Schwingungsdauer ab, während Weite und lebendige Kraft zunehmen. Wenn man die zunächst einer beliebigen geraden Linie gelegenen Molecüle betrachtet und ihre Schwingungen auf diese gerade projicirt, so wollen wir — obwohl keine Strahlung, aber doch ein Phasenunterschied stattfindet — die Wellenlänge diejenige Länge nennen, welche zwischen zwei aufeinanderfolgenden Molecülen von derselben Phase liegt. Dazwischen befinden sich Molecüle in den übrigen gleichzeitigen Phasen. Man sieht nun leicht, daß bei Steigerung der Schwingungsweite sich auch die Veränderung des Abstandes zweier aufeinanderfolgenden Molecüle steigert. Die Abweichung ihres Abstandes von dessen Mittel ist offenbar am größten, wenn ein Molecül durch seine Gleichgewichtslage geht, und diese Abweichung ist ein Ueberschuß, wenn es sich hier in der Richtung nach dem Molecüle hin bewegt, welches ihm in der Phase voraus ist, also die Gleichgewichtslage schon überschritten hat. An diesen Stellen kann nun durch fortwährende Steigerung der Temperatur der Abstand zweier Molecüle so groß werden, daß der Bereich des festen Gleichgewichts überschritten wird, so daß die wirkende Kraft nicht mehr nach der früheren Gleichgewichtslage hingekehrt ist, sondern ihre Richtung umgekehrt hat. Dieses und der Reihe nach die anderen Molecüle schwingen daher nicht mehr in jene Lage zurück, sondern bewegen sich jetzt in der Richtung der Aetheratome. Es wäre also der Flüssigkeitszustand hergestellt, und die erreichte Temperatur wäre die des Schmelzpunktes. Nach dieser Umkehrung der Schwingungsrichtung und der damit nothwendiger Weise verbundenen beträcht-



lichen Zunahme der Schwingungsweite kann sich aber neuerdings kein dauerndes festes Gleichgewicht herstellen. Mit der Schwingungsweite haben auch die linearen Phasenunterschiede zugenommen, und es müssen daher auch neuerdings fortwährend die Lagen des schwankenden Gleichgewichts in höherem Grade als vorher überschritten werden, und zwar nicht nur an den vorhin bezeichneten Stellen des größten Abstandes zweier Molecüle, sondern von da nach beiden Seiten hin auf einen gewissen Bruchtheil der Wellenlänge. Was ist aber davon die Folge? Wenn nach der Umkehrung der Schwingungsrichtung zwei benachbarte Molecüle sich über die Lage des schwankenden Gleichgewichts von einander entfernen, getrieben von zunehmenden Kräften, so nimmt die Dichte des zwischenliegenden Aethers augenblicklich ab, und die Kräfte, welche von der zwischenliegenden Stelle abstoßend auf den zur Seite befindlichen Aether wirken, werden kleiner. So lange solche Kraftveränderungen nur durch Schwingungen hervorgebracht werden, wird auch der benachbarte Aether nur in jenen Raum herein- und herausschwingen. Sobald aber durch das Ueberschreiten der schwankenden Gleichgewichtslage der Zwischenraum zwischen den Körpermolecülen sehr rasch und sehr erheblich vergrößert wird, wird der benachbarte Aether gleichsam in denselben hineinstürzen. Das weiter zur Seite liegende Körpermolecül und weitere Aetheratom und Molecüle müssen dieser Bewegung folgen, und stürzen in den Raum zwischen den über die Lage des schwankenden Gleichgewichtes aus einander entfernten Molecülen herein. Da nun die Ursache solcher Verschiebungen, d. i. die große Schwingungsweite, stets fortwirkt, so muß ein beständiges Verschieben der Theilchen gegen einander eintreten. Auf irgend einer geraden Linie bilden die Stellen dieser Verschiebung einen Bruchtheil der Wellenlänge, während an dem übrigen Bruchtheil augenblicklich die Molecüle innerhalb der Gränzen des festen Gleichgewichtes sind. Sie widerstehen hier jeder Kraft, die sie aus einander zu entfernen strebt, d. h. sie haben in diesen Räumen *Cohäsion*.



Ehe wir aus diesen Ergebnissen noch die letzten Schlüsse ziehen, daß sie die den Flüssigkeiten zukommende Verschiebbarkeit und Cohäsion in sich fassen, wollen wir eine Erscheinung betrachten, welche das eben dargestellte beständige Verschieben der Flüssigkeitstheilchen gegen einander aufs Bestimmteste bestätigt, nämlich die sogenannten *Molecularbewegungen*.

Der englische Botaniker R. Brown entdeckte im Jahre 1827, daß in Flüssigkeiten schwimmende kleine, von belebten oder unbelebten Körpern herrührende Theilchen eine selbstständige zitternde Bewegung haben. Er glaubte, daß sich hierin auch bei den Theilchen unbelebter Körper eine Vorstufe der beständigen Lebensbewegungen in belebten Körpern zeige. Doch hat man diese Erklärung aufgegeben und nimmt jetzt an, daß die Bewegung von Strömungen herrühre, welche die nie vollkommene Gleichheit der Temperatur der benachbarten Theile der Flüssigkeit, sowie die beständige Verdunstung, hervorrufen. Ich habe nun Beobachtungen dieser Bewegungen unter dem Mikroskope angestellt, und bin dabei zu der Ueberzeugung gekommen, daß sie ihren Grund in den beständigen Bewegungen haben, welche den Flüssigkeiten vermöge ihres Körperzustandes zukommen.

Ich habe die Beobachtung in folgender Weise angestellt. An ein kleines hohles Glas, ein gewöhnliches Brillenglas, liefs ich auf der einen Seite einen ebenen ringförmigen Rand anschleifen, der mit Fett bestrichen wurde. In die flache Höhlung brachte ich einen kleinen Wassertropfen, welcher einen festen Körper in fein vertheiltem Zustande und sehr verdünnt schwimmend enthielt. Darauf wurde ein Deckgläschen aufgesetzt, welches bei einigem Andrücken einen gut luftdichten Verschluss herstellte. Der Tropfen benetzte dann auch das Deckgläschen. Ein solcher Tropfen, anfangs von 3 Mllm. Durchmesser und 0,33 Mllm. Höhe, blieb 12 Tage hindurch flüssig und zeigte fortwährend die zitternde Bewegung der festen Körpertheilchen in unveränderter Weise. Als festen Körper nahm ich Quarz



in gepulverter Form oder als chemisch niedergeschlagene Kieselsäure, Bleiweiß, Schweinfurter Grün und hauptsächlich Gummigutt. Alle zeigten dieselbe zitternde Bewegung, aber beinahe alle fielen auch bald zu Boden, worauf dann die Erscheinung aufhörte; nur Gummigutt erhielt sich in dem eben erwähnten Versuche auf die lange Zeit schwimmend. Es hat nämlich dieses Pflanzenharz ein nur sehr wenig größeres Eigengewicht als Wasser. Die zitternde Bewegung ist eine unregelmäßige, unstete, die Bahn eine zickzackförmige; die Richtung ändert sich dabei in kürzesten Zeittheilchen. Man kann sie viel eher mit der willkürlichen Bewegung eines Thierchens, als mit irgend einer schwingenden oder strömenden Bewegung, von welcher letzteren sie nicht die geringste Aehnlichkeit hat, vergleichen. Ich will nun nachweisen, daß diese Bewegung keinen anderen Grund haben kann, als den eben aufgestellten, und dabei die weiteren Einzelheiten der Beobachtung angeben.

1. Es sind *nicht Infusorien*, die in den unbelebten Stoff des Quarzes und der anderen festen Körper hereingekommen seyn könnten und dann die Bewegung zeigten. Denn

a) der Quarz war geglüht, konnte also nichts Lebendes enthalten;

b) nicht nur einige, sondern alle schwimmende Theilchen zeigten dieselbe Bewegung.

2. *Die Bewegung ist nicht die der Flüssigkeit bei dem Aufsetzen des Tropfens mechanisch mitgetheilte.* Denn

a) derartige Bewegungen sind Schwingungen, und es hat noch Niemand eine solche unregelmäßige und abgebrochene zitternde Bewegung in Flüssigkeiten in Folge von mitgetheilten Erschütterungen beobachtet;

b) eine derartige Bewegung müßte mit der Zeit abnehmen, während sich bei den durch 12 Tage angestellten annähernden Messungen derselben, wovon ich sogleich weiter sprechen werde, gar keine Abnahme bemerkbar gemacht hat. Eine kleine Rechnung ergiebt, daß die Bewegung durch die Reibungswiderstände schon nach mehreren Sekunden unmerklich geworden seyn müßte.



3. *Die zitternde Bewegung kann nicht von etwaigen wechselnden Anziehungen und Abstofsungen der verschiedenen schwingenden Körpertheilchen unter einander herrühren.* Denn

a) wenn man die Flüssigkeit so verdünnt, daß nur mehrere Theilchen gleichzeitig im Gesichtsfelde erscheinen, und diese verhältnißmäßig sehr große Abstände von einander haben, so gehen die Bewegungen doch in derselben zitternden Art vor sich, was man findet, wenn man sie an einer in dem Brennpunkte eingeschalteten Glastheilung beobachtet.

b) Wenn die Flüssigkeit weniger verdünnt ist, so nähern sich zwei Theilchen bald, bald gehen sie aus einander, und dieser Wechsel hängt durchaus nicht von der Entfernung derselben ab. Sie gehen ungehindert ihre Bahn fort, und nur wenn sie sich sehr nahe kommen kann man einen Einfluß derselben auf einander beobachten; es hängt sich manchmal eins an das andere und trennt sich nach längerer oder kürzerer Zeit wieder von ihm. Meist jedoch bleiben die Gummigutttheilchen getrennt. — Man sieht also, daß die Theilchen in großer Nähe auf einander einwirken können, daß aber diese ausnahmsweise Einwirkung die fragliche Bewegung nicht bedingt.

4. *Die Bewegung kann nicht von Wärmeunterschieden herrühren.* Denn

a) diese Unterschiede müßten sich entweder endlich ganz ausgleichen, oder sich doch nach dem Einbringen des Flüssigkeitstropfens vermindern, während die zitternde Bewegung der Theilchen sich in Wirklichkeit nicht ändert.

b) Das Ausgleichen eines Wärmeunterschiedes müßte Strömungen von der Oberfläche nach dem Innern, oder zwischen denjenigen Stellen der Oberfläche, an welchen von aufsen eine höhere Temperatur erzeugt wird, und denen, an welchen eine niedere herrscht, oder umgekehrt, hervorrufen. Statt solcher Strömungen findet man aber jenes Zittern und Zucken, dessen Richtung in den kleinen Räumen von dem Durchmesser eines Theilchens wechselt. Man erkennt letzteres an sehr nahe neben einander liegenden oder



an zusammenhängenden Theilchen, welche später wieder auseinandergerissen werden. Es ist nun gar nicht einzusehen, wie in so außerordentlich kleinen Räumen verschiedene Temperaturen sich dauernd erhalten oder entstehen sollten. Solche Strömungen, die von außen herrührten, von Erschütterungen oder Erwärmungen, hatte ich vorher Gelegenheit zu beobachten. Ich hatte anfangs kleine gefüllte und dann zugeschmolzene Glaskugeln von 15 Mllm. Durchmesser und eine Gasflamme zur Beleuchtung benutzt. Dabei beobachtete ich Strömungen der ganzen Wassermasse mit allen schwimmenden Theilchen, soweit sie im Sehfeld war, nach einer gemeinschaftlichen Richtung, also eine von der fraglichen durchaus verschiedene Bewegung.

c) Wenn die Unterschiede der Temperatur die Ursache der zitternden Bewegung seyn sollten, so müßten diese zunehmen, wenn man die Temperatur der Umgebung plötzlich ändert. Um nun ein wenigstens annäherndes Maafs der Bewegung zu erhalten, mafs ich den zickzackförmigen Weg, welchen ein Theilchen in einer gewissen Zeit zurücklegte, und bekam daraus den mittleren Weg für eine Sekunde. Zu dem Ende setzte ich in den Brennpunkt eine feine getheilte Glasplatte, welche aufser den Theilungsstrichen zwei schwach auseinandergehende Querstriche enthielt. Dadurch entstanden kleine, mehr oder weniger gleichseitige, viereckige Räume, in denen man nach zwei auf einander senkrechten Richtungen Längen messen und nach allen anderen Richtungen schätzen konnte. Indem ich nun bei einer 450fachen Vergrößerung die Bewegung eines Theilchens auf dem Liniennetze verfolgte, die ganz kleinen, nicht zu schätzenden Schwankungen unbeachtet liefs, von den deutlich bemerkbaren aber jedes Wegstückchen bis zu einem Richtungswechsel schätzte, und alle diese Stücke zusammenfügte, und zwar dadurch, dafs ich in den Zeitpunkten, in welchen eine volle Theilungseinheit zurückgelegt war, zählte, so erhielt ich den ganzen Weg in der gleichzeitig von einem Gehülfen gemessenen Beobachtungszeit. Ich bekam so bei den Theilchen von etwa 0,01 Mllm. Durch-



messer einen mittleren Weg in der Sekunde der zwischen 0,001 und 0,002 Millm. schwankte und im Mittel 0,0016 Millm. betrug. Ich nahm diese Messungen in einem Zimmer bei  $17^{\circ}$  C. der Luft vor, darauf brachte ich das Mikroskop mit dem Beobachtungsgegenstande plötzlich vor das Fenster, wo das Thermometer in der Luft  $1^{\circ}$  zeigte, von da aus setzte ich später den Gegenstand der strahlenden Wärme eines Ofens aus, oder liefs die Sonnenstrahlen durch den beleuchtenden Hohlspiegel auf ihn fallen. Bei allen diesen plötzlichen Veränderungen der Temperatur der Umgebung, wobei besonders bei der umgebenden kalten Luft eine rasche Abkühlung von aussen, also eine ungleichförmige Temperatur, eintreten mußte, konnte ich keine Abnahme oder Zunahme der Bewegung bemerken. Sie schwankten immer zwischen denselben Gränzen, und die Mittel einzelner Beobachtungsreihen waren nicht mehr verschieden, als die Mittel von im Zimmer angestellten Beobachtungsreihen.

5. *Die Bewegung kann nicht von der Verdunstung herühren.* Denn

a) wenn auch ein Verdampfen mit vom Boden aufsteigenden Blasen eine Bewegung im Inneren erzeugt, so ist doch nicht einzusehen, wie das Gleiche durch eine Verdunstung, die nur an der Oberfläche stattfindet, hervorgeufen würde. Die fragliche Bewegung findet aber im Inneren statt, was man findet, wenn man das Mikroskop auf verschiedene Schichten des Inneren einstellt.

b) Ich habe einen Tropfen unter dem beschriebenen Verschlusse beobachtet, wobei die Verdunstung fast vollständig aufgehoben war, ausserdem aber auch einen ganz unbedeckten Tropfen, der in einigen Minuten verdunstete. Die Bewegung war nun beidesmal dieselbe; also kann die Verdunstung nicht die Ursache seyn, da sie in einem Falle ausserordentlich viel schneller vor sich ging, ohne dafs ihre angebliche Wirkung bemerkbar zugenommen hätte.

Somit ist bewiesen, dafs die zitternde Bewegung der Theilchen nicht in den einzelnen Theilchen ihren Grund hat, da sie keine belebte Wesen, selbst nicht Theilchen von



solchen sind, noch auch in ihrer gegenseitigen Aufeinanderwirkung; ferner ist bewiesen, daß die Bewegung nicht in einer außer der Flüssigkeit liegenden Ursache ihre Entstehung findet, da weder Erschütterungen, noch ungleichförmige Erwärmung, noch Entziehung von Flüssigkeitstheilchen durch Verdunstung die Veranlassung seyn können; es bleibt uns daher Nichts übrig, als die Ursache in der Flüssigkeit an und für sich zu suchen, und sie *inneren, dem Flüssigkeitszustande eigenthümlichen Bewegungen* zuzuschreiben.

Diese Erklärung erhält noch eine unmittelbare Bestätigung in der Beobachtung, daß die GröÙe der Bewegung in einer gewissen Weise von der GröÙe der Theilchen selbst abhängt. Bei Theilchen, deren Durchmesser zwischen 0,0006 und 0,0014 Mllm. lag, fand ich keinen durchgehenden wiederkehrenden Unterschied in der GröÙe der Bewegung; diese war im Mittel in 1 Sek. 0,0016 Mllm. Bei Theilchen von größerem Durchmesser war die Bewegung durchgehend geringer und betrug bei 0,0023 Mllm. Durchmesser im Mittel in 1 Sek. nur 0,0005 Mllm., war also etwa dreimal so klein, wie bei den kleineren Theilchen. Bei einem Durchmesser zwischen 0,0014 und 0,0023 Mllm. waren die Wege sehr schwankend, meist aber beträchtlich größer als 0,0005 Mllm. Bei einem größeren Durchmesser als 0,0023 Mllm. war die Bewegung noch geringer. Daraus geht nun hervor, daß die im Wasser vorgehenden Bewegungen eine übereinstimmende Richtung in einem Raume haben, der jedenfalls weniger als 0,0023 Mllm. Durchmesser hat, daß dagegen in einem Raume von 0,0023 Mllm. Durchmesser mehrere entgegengesetzte Bewegungen stattfinden, welche, indem sie zugleich auf das feste Theilchen wirken, sich an diesem theilweise aufheben. Ja es folgt weiter daraus, daß der Durchmesser einer gleichförmig bewegten Wassermenge etwa halb so groß als 0,0023 Mllm., also etwa 0,0012 Mllm. seyn wird; denn nur dadurch, daß ein Körpertheilchen doppelt so groß ist als eine Wassermenge von überall übereinstimmender Bewegung, kann jene Bestimmtheit und Nothwendigkeit eintreten, daß mehrere von einander verschie-



dene Bewegungen in ziemlich gleicher Ausdehnung gleichzeitig auf es gerichtet sind, wie es nach den angeführten Beobachtungen bei einem Theilchen von einem Durchmesser von 0,0023 Mllm. und mehr der Fall seyn muß. Dazu kommt noch, daß die Gröfse 0,0012 Mllm. für die Ausdehnung der übereinstimmenden Bewegung mit der obigen Angabe nahe zusammenfällt, daß bei Theilchen bis zu 0,0014 Mllm. Durchmesser eine Abnahme der Bewegung nicht bemerkt wurde. Wenn man nun andererseits bedenkt, daß die Wellenlänge des rothen Lichtes in der Luft 0,00068 und im Wasser 0,00051 Mllm. ist, daß man den Wärmestrahlen, weil ihre Brechbarkeit noch geringer, auch eine gröfsere Wellenlänge zuschreibt; so müfste mit dieser die Länge der stehenden Wellen in einem warmen Körper in einer nahen Beziehung stehen. Nach unserer Erklärung ist aber die Länge einer solchen stehenden Welle zugleich von der Länge der zusammenhängenden Masse in einer Flüssigkeit, oder von 0,0012 Mllm., nicht sehr verschieden. Diese Zahl soll nun der Wellenlänge der strahlenden Wärme, die gröfser als 0,00051 Mllm. ist, nahe stehen, und man sieht, daß diefs die etwa doppelt so grofse Zahl 0,0012 leistet. Dadurch ist noch ein sehr bestimmter Beweis für die Richtigkeit unserer Erklärung des Wesens der Flüssigkeiten gegeben. Das Gewicht der vorhergehenden Beweise, daß man die zitternde Bewegung keiner äufseren Ursache zuschreiben kann, wird also sehr verstärkt durch das Ergebnifs, daß der Durchmesser der gleichartig bewegten Wassermengen von so kleiner Ausdehnung ist, daß er mit der Wellenlänge des rothen Lichtes und noch mehr mit der der strahlenden Wärme nahe übereinstimmt.

Kehren wir jetzt zu der Untersuchung der Eigenschaften unseres Körpers mit gleichgerichteten Schwingungen der Körpermoleculë und Aetheratome zurück, und zeigen, daß er die den Flüssigkeiten zukommende Eigenschaften der Verschiebbarkeit und der Cohäsion hat. Zuerst wollen wir einsehen, daß er neben der beständigen Verschiebung auch



*die Verschiebbarkeit der Theilchen durch äussere Kräfte besitzt.*

Wird an irgend einer Stelle ein äusserer Druck gegen seine Theilchen ausgeübt, so wird ein solches nicht augenblicklich ausweichen, was schon wegen des Widerstandes seiner Trägheit unmöglich ist; aber innerhalb der ausserordentlich kleinen Zeit einer Schwingungsdauer werden sich in den verschiedensten Richtungen von ihm Stellen ergeben haben, in welche es ausweichen kann, und es wird dies nach derjenigen Seite hin geschehen, nach welcher die Mittlere der inneren und der äusseren Kräfte zuerst die genügende Grösse zur gänzlichen Verschiebung erhält. Haben wir es mit einem in der Flüssigkeit sich bewegenden Körper zu thun, so wird zu seiner Bewegung — wenn diese so langsam ist, dass man von einer Beschleunigung der Massen absehen kann — eine Kraft hinreichen, welche die Mittlere der, von den sich stets verschiebenden Körper- und Aetheratomen der Flüssigkeit herrührenden, stets veränderlichen Kräfte überwinden kann. In der Hydrostatik nimmt man diese mittlere auf jedes Flächentheilchen wirkende Kraft gleich dem Gewichte einer Flüssigkeitssäule, deren senkrechter Schnitt gleich jener Fläche, und deren Höhe gleich der Tiefe derselben unter der Oberfläche, also unveränderlich ist, während diese Kraft doch stets um jenen mittleren Werth schwankt. Die Schwankungen sind in Vergleich mit dem ganzen Drucke um so geringer, je grösser die Fläche ist. Soll ein in Flüssigkeit eingetauchter Körper stetig, ohne Schwankung, einer äusseren Kraft folgen, so muss diese in jedem Augenblicke grösser seyn, als die gleichzeitige Mittelkraft aller jener schwankenden Kräfte. Soll z. B. ein Körper durch sein Gewicht stetig in der Flüssigkeit sinken, so muss das Gewicht die eben bezeichnete Grösse haben. Bei so kleinen Körperchen, wie sie in unserem vorhin beschriebenen Versuche gebraucht wurden, waren selbst Theilchen von beträchtlichem Eigengewichte, wie von Bleiweiss, nicht schwer genug zu der stetig sinkenden Bewegung, sondern sie folgten den wechselnden Richtungen



## Kräfte

gegen  
augen-  
standes  
seror-  
n sich  
ergeben  
dieses  
e Mitt-  
genü-  
Haben  
Kör-  
diese  
r Mas-  
e Mitt-  
r- und  
änder-  
nimmt  
e Kraft  
senk-  
gleich  
änder-  
ttleren  
rgleich  
er die  
er ste-  
o muß  
ichzei-  
ll z. B.  
sigkeit  
Größe  
serem  
waren  
ie von  
en Be-  
tungen

der Mittleren der von der Flüssigkeit herrührenden wechselnden Kraft und ihres Gewichtes. Im Mittel aber sanken sie doch, wenn auch langsam. Bei einem großen Körper heben sich die Schwankungen fast alle auf, und die übrig bleibende Schwankung des Druckes der Flüssigkeit wird wohl nicht größer seyn, als bei einem kleinen Körperchen; aber das Gewicht des Körpers ist so groß, daß er stetig sinken, sich überhaupt stetig bewegen kann. Man sieht also, daß die *Verschiebbarkeit der Flüssigkeiten keine vollkommene*, d. i. durch beliebig kleine Kräfte zu bewährende ist. Sie ist aber eine *sehr große*, da sie durch sehr kleine Kräfte, die nur wenig größer als die Gewichte jener kleinen Körperchen sind, bewährt werden kann.

Die *Cohäsion*, welche man bei flüssigen Körpern durch die Tropfenbildung und durch die Erscheinung beobachtet, daß es eine beträchtliche Kraft erfordert, um eine auf eine Flüssigkeit aufgesetzte benetzt werdende Platte von derselben abzureißen, ist auch eine Eigenschaft unseres soeben untersuchten Körperzustandes. Denn wir haben gesehen, daß in sehr kleinen Abständen im Inneren des Körpers sich die Stellen von einiger Ausdehnung wiederholen, an welchen die Moleküle einer trennenden Kraft widerstehen. Innerhalb jedes sehr kleinen Raumes befinden sich sowohl Stellen des Zusammenhanges, als solche der Verschiebung, so daß die Cohäsion auf einer ganzen Fläche nur stellenweise wirksam und deswegen nicht so groß wie in dem festen Körperzustande ist.

Daß ferner die *mittlere Dichtigkeit im flüssigen Körper* nahezu gleich der des festen seyn kann, ist aus den obigen Ergebnissen erklärlich. An den Stellen des Zusammenhanges müssen die Abstände der Moleküle so groß, oder kleiner seyn, als in dem festen Körper vor dem Schmelzen, weil ja sonst kein Zusammenhang stattfinden könnte; an den Stellen der Verschiebung dagegen sind sie größer, werden aber rasch ausgefüllt, so daß sie nicht viel über jene steigen werden. Die mittlere Dichtigkeit wird also der des festen Körpers nahezu gleich seyn.



Die gegebene Erklärung des atomistischen Wesens der tropfbaren Flüssigkeiten genügt daher, wie ich glaube, allen zu stellenden Anforderungen. Sie erklärt die durch das Schmelzen gebunden werdende Wärme, die Verschiebbarkeit der Theilchen und die Cohäsion, und wird durch die Beobachtungen der Molecularbewegung aufs entschiedenste unterstützt, während sie selbst wieder für diese die allein befriedigende Erklärung liefert.

---

V. *Zur Geschichte der Spectral-Analyse und der Analyse der Sonnenatmosphäre;*  
*von G. Kirchhoff.*

---

In meinen »*Untersuchungen über das Sonnenspectrum und die Spectren der chemischen Elemente* 1)« habe ich einige kurze historische Bemerkungen über ältere Arbeiten gemacht, die sich auf die in denselben behandelten Gegenstände beziehen. Ich habe dabei gewisse Veröffentlichungen mit Stillschweigen übergangen; einige, weil ich sie nicht kannte, andere, weil sie mir von keinem erheblichen Interesse für die Geschichte der in Rede stehenden Entdeckungen zu seyn schienen. Nachdem ich *jene* kennen gelernt und mich überzeugt habe, daß *diesen* von anderen Seiten mehr Gewicht beigelegt wird, als ich ihnen zuschrieb, will ich jene historischen Bemerkungen hier zu vervollständigen suchen.

1. Ich habe vor Allem unter denjenigen, die sich mit der Beobachtung der Spectren farbiger Flammen beschäftigt haben, Herschel und Talbot zu erwähnen, deren Namen hier um so weniger mit Stillschweigen übergangen werden dürfen, als sie bereits mit Bestimmtheit den Nutzen bezeichnet haben, den diese Beobachtung dem Chemiker zu

1) Abhandl. der Berl. Akademie 1861.



gewähren im Stande ist. Die Kenntniss ihrer Arbeiten verdanke ich zum großen Theile Hrn. A. Miller, der einen Nachweis derselben in der Nummer zum 19. April 1862 der *«Chemical News»* gegeben hat. In dem Bande der *«Edinburgh Phil. Trans.»* 1822, p. 455, heisst es hier, beschreibt J. Herschel kurz die Spectren von Chlorstrontium, Chlorkalium, Chlorkupfer, salpetersaurem Kupfer und Borsäure. Derselbe Beobachter sagt in dem Artikel *«Light, Encycl. Metrop.»* 1827, p. 438: *«Salts of soda give a copious and purely homogeneous yellow, of potash a beautiful pale violet.»* Er führt dann die Farben an, welche Salze von Kalk, Strontian, Lithium, Baryt, Kupfer und Eisen geben und fährt fort: *«Of all salts the muriates succeed best, from their volatility. The same colours are exhibited also, when any of the salts in question are put in powder into the wick of a spirit-lamp» . . . . «The colours thus communicated by the different bases to flame afford, in many cases, a ready and neat way of detecting extremely minute quantities of them» . . . «The pure earths, when violently heated, as has recently been practised by Lieutenant Drummond, by directing on small spheres of them the flames of several spirit-lamps, urged by oxygen gas, yield from their surfaces lights of extraordinary splendour, which, when examined by prismatic analyses, are found to possess the peculiar definite rays in excess which characterise the tints of flames coloured by them, so that can be no doubt that these tints arise from the molecules of the colouring matter reduced to vapour, and held in a state of violent ignition.»*

Talbot sagt <sup>1)</sup>: *«The flame of sulphur and nitre contains a red ray, which appears to me of a remarkable nature.» . . . . «This red ray appears to possess a definite refrangibility, and to be characteristic of the salts of potash, as the yellow ray is of the salts of soda, although, from its feeble illuminating power, it is only to be de-*

1) Brewster's *Journ. of Science*, V, 1826, *Chemical News* April 27, 1861.



*tected with a prism. If this should be admitted, I would further suggest that whenever the prism shows a homogeneous ray of any colour, to exist in a flame, this ray indicates the formation or the presence of a definite chemical compound.*» Etwas weiter sagt er bei der Besprechung des Spectrums von Rothfeuer nach Erwähnung der so oft auftretenden gelben Linie: *»the other lines may be attributed to the antimony, strontia etc., which enter into this composition. For instance, the orange ray may be the effect of the strontia, since Mr. Herschel found in the flame of muriate of strontia a ray of that colour. If this opinion should be correct and applicable to the other definite rays, a glance at the prismatic spectrum of a flame may show it to contain substances which it would otherwise require a laborious chemical analysis to detect.*» In einer späteren Mittheilung <sup>1)</sup> sagt derselbe Physiker nach der treffenden Beschreibung der Lithium- und Strontiumspectren: *»Hence, I hesitate not to say that optical analysis can distinguish the minutest portions of these two substances from each other with as much certainty, if not more, than any other known method.*»

Es ist durch diese Aeußerungen der Gedanke der chemischen Analyse durch Spectralbeobachtungen vollkommen klar ausgedrückt; — aber durch andere (von Hrn. A. Miller bei seinem Berichte nicht erwähnte) Aussprüche derselben Beobachter, die in denselben Abhandlungen vorkommen, aus welchen die vorigen Citate genommen sind, wird den vorher angeführten Schlüssen geradezu widersprochen und die Basis dieser Analyse völlig in Frage gestellt.

Herschel sagt in seinem Artikel *Light*, fast unmittelbar vor den oben angegebenen Worten <sup>2)</sup>: *»In gewissen Fällen, wenn die Verbrennung sehr stark ist, z. B. wenn man in die Flamme einer Oellampe mit dem Löthrohr bläst, oder in dem oberen Ende der Flamme einer Spirituslampe,*

1) *London and Edingburgh Phil. Mag. Third Series, 1834, vol. IV, p. 114; Chemical News, April 27, 1861.*

2) Herschel, vom Licht; übersetzt von Schmidt, S. 265.



oder wenn Schwefel in einen weisßglühenden Schmelztiegel geworfen wird, entsteht eine große Menge von reinem und homogenem, gelbem Licht; und im letzteren Falle macht dasselbe fast das ganze Licht aus. Dr. Brewster hat dasselbe gelbe Licht dann gefunden, wenn man erhitzten, mit Wasser vermischten Weingeist anzündet.»

Talbot erklärt <sup>1)</sup>: »Hence the yellow rays may indicate the presence of soda, but they nevertheless frequently appear, where no soda can be supposed to be present.« Er führt dann an, daß das gelbe, von Herschel entdeckte Licht des brennenden Schwefels identisch mit dem gelben Lichte der Flamme des kochsalzhaltigen Alkohols ist, und erzählt, daß er zu der Vermuthung geleitet sey, daß das gelbe Licht, welches entstand, wenn in einer Flamme Salz auf einen Platinstreifen gestreut wurde, »was owing to the water of crystallisation rather than to the soda; but then«, fährt er fort, »it is not easy to explain why the salts of potash, etc., should not produce it likewise. Wood, ivory, paper, etc., when placed in the gasflame, give off, besides their bright flame, more or less of this yellow light, which I have always found the same in its characters. The only principle which these various bodies have in common with the salts of soda is water; yet I think that the formation or presence of water cannot be the origin of this yellow light, because ignited sulphur produces the very same, a substance with which water is supposed to have no analogy.« »It may be worth remark«, fügt er hier in einer Anmerkung hinzu, »though probably accidental, that the specific gravity of sulphur is 1,99, or almost exactly twice that of water.« »It is also remarkable«, fährt er dann im Texte fort, »that alcohol burnt in an open vessel, or in a lamp with a metallic wick, gives but little of the yellow light; while if the wick be of cotton, it gives a considerable quantity, and that for an unlimited time. (I have found other instances of a change of colour in flames owing to the mere presence of the substance which suffers no

1) Brewster's Journal V, 1826.



*diminution in consequence. Thus, a particle of muriate of lime on the wick of a spirit-lamp will produce a quantity of red and green rays for a whole evening without being itself sensibly diminished.)*» Die gelbe Linie schreibt er in den späteren Theilen der Abhandlung dann bald Natronsalzen, bald dem Schwefel zu. So sagt er bei der schon erwähnten Besprechung des Spectrums des Rothfeuers: *»The bright line in the yellow is caused, without doubt, by the combustion of the sulphur.»*

Man muß hiernach gestehen, daß die Behauptung, die so oft genannte gelbe Linie zeige die Anwesenheit von Natriumverbindungen in der Flamme mit Sicherheit an, nach den Arbeiten von Herschel und Talbot durchaus nicht als erwiesen angesehen werden kann. Im Gegentheile führen die so mannigfaltigen, von diesen erwähnten Entstehungsarten der Linie viel eher zu dem Schlusse, daß dieselbe überhaupt nicht durch einen gewissen chemischen Bestandtheil der Flamme bedingt ist, sondern durch einen Proceß von unbekannter Natur, der bei den verschiedensten chemischen Elementen, bald leichter, bald schwerer vor sich gehen kann. Faßte man eine solche Ansicht über diese gelbe Linie, so müßte man eine ähnliche über die andere in Flammenspectren beobachteten Linien, die viel weniger untersucht waren, sich bilden, und man wurde in dieser noch bestärkt durch die Angabe von Talbot, nach der ein Stück Chlorcalcium durch seine *bloße Gegenwart* auf dem Dochte einer Flamme, und *ohne eine Verminderung zu erleiden*, eine rothe und eine grüne Linie in dem Spectrum derselben hervortreten läßt.

Die Versuche von Wheatstone<sup>1)</sup>, Masson, Ångström, van der Willigen und Plücker über das Spectrum des elektrischen Funkens oder Lichtes (die schon in

1) Wheatstone experimentirte nicht allein mit dem Funken der Elektrisirmaschine, sondern auch mit dem Volta'schen und dem Inductionsfunken. *Report of the British Association for the Advancement of Science 1835; Chemical News March 23, 1861; Chemical News March 30, 1861.*



meinen »Untersuchungen über das Sonnenspectrum und die Spectren der chemischen Elemente,« Abhandlungen der Akad. d. Wissensch. zu Berlin, 1861 S. 70, angeführt sind), sowie die Versuche von Despretz<sup>1)</sup>, aus denen dieser Physiker schloß, daß die hellen Linien des Spectrums des Lichtes einer galvanischen Säule eine von der Stromstärke unabhängige Lage haben, konnten der Ansicht zur Stütze dienen, daß die hellen Linien des Spectrums eines glühenden Gases ausschließlich durch die einzelnen chemischen Bestandtheile desselben bedingt sind; aber den Beweis für diese Ansicht konnten sie nicht liefern. Hierzu waren die Bedingungen bei ihnen zu verwickelt, die Vorgänge, die in einem elektrischen Funken stattfinden, zu wenig gekannt. Dazu kommt noch, um die Beweiskraft dieser Versuche in Bezug auf die genannte Frage zu erschüttern: die Verschiedenheit der Farbe des elektrischen Lichtes in verschiedenen Theilen einer Geißler'schen Röhre, der Umstand, daß van der Willigen bei denselben Elektroden und unveränderter chemischer Beschaffenheit des Gases, in dem die Elektrizität überging, verschiedene Spectren erhielt, wenn er die Dichtigkeit dieses Gases in genügenden Gränzen änderte, und endlich eine Beobachtung von Ångström, die dieser beiläufig erwähnt, Ångström sagt<sup>2)</sup>: »Schon Wheatstone hat bemerkt, daß, wenn die Pole aus zwei verschiedenen Metallen bestehen, das Spectrum die Linien beider Metalle enthält. Es war deshalb von Interesse zu untersuchen, ob eine Verbindung derselben Metalle, besonders eine chemische, auch die Linien beider Metalle gebe, oder sich dieselbe durch Auftreten neuer Linien auszeichne. Es zeigte sich, daß das erste der Fall ist. Der einzige Unterschied bestand bloß darin, daß gewisse Linien fehlten oder sich mit größerer Schwierigkeit zeigten; aber wenn sie sich zeigten, erschienen sie immer an denselben Stellen, wie bei den einzelnen Metallen.« »Bei ZnSn« heißt es aber in dem folgenden Absatz »waren die Linien im Blau

1) *Compt. rend.* XXXI, p. 419 (1850).

2) *Pogg. Ann.* Bd. 94 S. 150.





etwas nach dem Violetten verschoben, aber höchst unbedeutend.« Hätte eine solche Verschiebung, wenn auch eine noch so kleine, hier wirklich stattgefunden, so wäre daraus zu schliessen: entweder, daß die hellen Linien des elektrischen Funkens anderen Gesetzen folgen, als die eines glühenden Gases, oder, daß die letzteren nicht ausschließlich durch die einzelnen chemischen Bestandtheile desselben bedingt sind.

Es konnte die in Beziehung auf die Linien glühender Gase aufgestellte Frage nur entschieden werden durch Versuche unter den möglichst einfachsten Verhältnissen, durch Beobachtung der Spectren von Flammen. Solche Beobachtungen sind wieder 1845 von Hrn. A. Miller angestellt; aber diese haben zur Lösung jener Frage keinen Beitrag geliefert. Hr. A. Miller hat das Verdienst, zuerst Abbildungen von Flammenspectren veröffentlicht zu haben; aber diese Abbildungen sind wenig gelungen. Allerdings sagt Hr. Crookes in Beziehung auf dieselben bei dem Wiederabdruck der zugehörigen Abhandlung <sup>1)</sup>: »*We cannot, of course, give the coloured diagrams with which it was originally illustrated; but we can assure our readers that, after making allowance for the imperfect state of chromolithographie sixteen years ago, the diagrams of the spectra given by Prof. Miller are more accurate in several respects than the coloured spectra figured in recent numbers of the scientific periodicals.*« Dieser »Versicherung« des Hrn. Crookes gegenüber kann ich aber anführen, daß ich versuchsweise die Abbildungen des Hrn. Miller mehrfach Personen vorgelegt habe, die mit den betreffenden Spectren vertraut waren, und sie aufgefordert die Zeichnungen aufzusuchen, die die Spectren von Strontium, von Calcium und von Baryum darstellen sollen, ohne daß es Einem gelungen wäre, die richtigen zu finden.

Es hat zuerst Swan bei Gelegenheit seiner klassischen Arbeit »über die prismatischen Spectren der Flammen von Kohlenwasserstoffverbindungen« (die schon in den Abhand-

1) *Chemical News* Mai 18, 1861.



lungen der Akad. der Wissensch. zu Berlin 1861, S. 68, und in der gemeinsamen Abhandlung von Bunsen und mir Pogg. Ann. Bd. 110 S. 168 angeführt ist) durch Versuche zu entscheiden gesucht, ob die fast immer auftretende gelbe Linie ausschließlich durch Natriumverbindungen hervorgebracht seyn könne. Er prüft, wie klein die Menge Kochsalz ist, die diese Linie noch deutlich zeigt; er findet diese Menge über alle Vorstellung klein, und schließt dann: »betrachten wir die fast universelle Verbreitung der Natriumsalze und die merkwürdige Energie derselben zur Hervorbringung eines gelben Lichtes, so scheint es sehr wahrscheinlich, daß die gelbe Linie R, welche in dem Spectrum fast aller Flammen erscheint, jedesmal von der Anwesenheit kleiner Natriummengen herrührt.« Der eigentliche Zweck der in Rede stehenden Arbeit war die Vergleichung der Spectren verschiedener Kohlenwasserstoffflammen. »Das Resultat dieser Vergleichung war: daß in allen Spectren, erzeugt durch Substanzen von der Form  $C_xH_y$ , oder der Form  $C_xH_yO_z$ , die hellen Linien identisch sind. In einigen Fällen zwar sind gewisse, sehr schwache Linien, die im Spectrum der Bunsen'schen Lampe vorkommen, nicht sichtbar. Die Helligkeit der Linien variirt mit dem Verhältniß der Kohle zum Wasserstoff in der verbrennenden Substanz und ist am größten, wo die meiste Kohle vorhanden ist.«

»Die absolute Identität, welche diesem nach zwischen den Spectren unähnlicher Kohlenwasserstoffverbindungen existirt, ist eine nicht wenig merkwürdige; denn sie beweist, 1) daß die Lage der Linien im Spectrum nicht variirt mit dem Verhältniß von Kohle und Wasserstoff in dem verbrennenden Körper, wie hervorgeht, wenn man die Spectren des Lichts vom leichten Kohlenwasserstoff  $CH_4$ , ölbildendem Gase  $C_2H_2$  und Terpentinöl  $C_{10}H_8$  vergleicht; 2) daß die Gegenwart des Sauerstoffs den Charakter der Spectren nicht ändert, da Aether  $C_4H_5O$  und Holzgeist  $C_2H_4C_2$  Spectra geben, die identisch sind mit denen von Paraffin  $C_{20}H_{40}$  und Terpentinöl  $C_{10}H_8$ .«

»In gewissen Fällen wenigstens afficirt die Beimengung



anderer Substanzen zu den Kohlenwasserstoffverbindungen die Linien des Spectrums nicht. So habe ich gefunden, daß ein Gemisch von Alkohol und Chloroform mit einer Flamme brennt, die eine sehr leuchtende grüne Hülle hat — ein charakteristisches Kennzeichen der Anwesenheit des Chlors —, und in deren Spectrum sind keine Linien sichtbar. Facht man indeß die Flamme mit dem Löthrohr an, so nimmt das Licht der Hülle ab, und die gewöhnlichen Linien des Kohlenwasserstoffspectrums werden sichtbar. »

Swan hat durch diese Arbeit einen äußerst schätzenswerthen Beitrag zur Beantwortung der hier mehrfach aufgestellten Frage, ob die hellen Linien eines glühenden Gases ausschließlich von den einzelnen chemischen Bestandtheilen desselben abhängen, geliefert; aber er hat die Frage in ihrer Allgemeinheit und mit Bestimmtheit nicht beantwortet; er hat sie sich auch nicht gestellt; er wollte seine Untersuchung auf die Spectren der Kohlenwasserstoffflammen beschränken; zur Untersuchung jener gelben Linie wurde er dabei durch das so häufige Vorkommen derselben auch in diesen Spectren veranlaßt.

Niemand hat sich, wie es scheint, jene Frage vor Bunsen und mir, mit Klarheit vorgelegt; es war das wichtigste Ziel unserer gemeinsamen Arbeit, dieselbe zu beantworten; durch Versuche, die in der mannigfaltigsten Weise abgeändert wurden, und die zum größten Theile neu waren, wurden wir zu der Entscheidung geführt, die die Grundbedingung für die »chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen« bildet.

2. Auch in Beziehung auf die Geschichte der chemischen Analyse der Sonnenatmosphäre habe ich hier noch Einiges anzuführen.

Den Kern der von mir entwickelten Theorie der Chemie der Sonne bildet ein Satz, der kurz ausgesprochen lautet: für jede Gattung von (Wärme- oder Licht-) Strahlen ist das Verhältniß zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen für alle Körper bei derselben Temperatur das gleiche. Aus diesem Satze folgt leicht,



dafs ein glühender Körper, der nur Lichtstrahlen von gewissen Wellenlängen aussendet, auch nur Lichtstrahlen von denselben Wellenlängen absorbirt; woraus dann weiter sich ergibt, wie aus den dunkeln Linien des Sonnenspectrums auf die Bestandtheile der Sonnenatmosphäre geschlossen werden kann.

In seinen »optischen Untersuchungen« <sup>1)</sup> stellt Ångström S. 144 den Satz auf, dafs ein Körper »im glühenden Zustande gerade alle die Lichtarten aussenden mufs, welche er in gewöhnlicher Temperatur absorbirt.« Dem Satze folgen die Worte: »Die Prüfung der Richtigkeit dieses Satzes ist indess grofsen Schwierigkeiten unterworfen, weil ein ins Glühen versetzter Körper unter ganz andern Elasticitätsverhältnissen auftritt, als unter welchen sein Absorptionsvermögen geprüft wurde.« Diese Worte sind in der Verbindung, in der sie stehen, unverständlich; sie würden verständlich, wenn man annähme, dafs Ångström in seinem Satze eigentlich hätte sagen wollen: ein Körper müsse in glühendem Zustande gerade alle die Lichtarten aussenden, welche er bei derselben Temperatur absorbirt. Eine solche Interpretation wird aber durch die unmittelbar folgende Auseinandersetzung Ångström's keineswegs begünstigt. Diese lautet: »Einen indirecten Beweis von der Richtigkeit des Satzes liefert indess der von Hrn. Niepce de Saint-Victor entdeckte Zusammenhang zwischen der Farbe, welche ein Körper der Alkoholflamme ertheilt, und der, welche das Licht entwickelt auf einer Silberscheibe, die mit dem in Rede stehenden Körper chlorirt worden. Da nämlich die Silberscheibe, mit Chlor allein behandelt, alle Farbennüancen des Sonnenspectrums annimmt, mit einem färbenden Körper zugleich behandelt, aber fast ausschliesslich die Farbe des Körpers zeigt, so kann dies nicht anders geschehen, als dafs die so zubereitete Silberscheibe ausschliesslich gerade die Farbe absorbirt, welche dem färbenden Körper angehört.« Ohne zu versuchen im Uebrigen diesem »Beweise« zu folgen, erkennt man,

1) Pogg. Ann. Bd. 94 (1853).



dafs bei demselben die Ausstrahlung einer Kochsalzflamme, z. B., in Beziehung gesetzt wird zu der Absorption einer kalten, mit Kochsalz behandelten Silberplatte.

Der Sinn, den man dem Satze beilegen könnte, wird aber ganz und gar in Frage gestellt durch eine Bemerkung, die Ångström S. 143 macht. Es heifst hier: »Dabei ist jedoch wohl zu merken, dafs ein Medium nicht blofs die Schwingungsbewegungen absorbirt, welche es am leichtesten annimmt, sondern auch die, welche zu ihm <sup>1)</sup> in einem einfachen Verhältnifs stehen, wie Octave, Terz usw.« Um den Widerspruch zu erkennen, in dem diese Behauptungen mit einander stehen, denke man sich einen Körper, der gewisse Schwingungsbewegungen mit gleicher Leichtigkeit, und andere gar nicht annehmen kann; nach dem Satze Ångström's S. 144 kann dieser Körper nur die ersteren Schwingungsbewegungen absorbiren, nach der Bemerkung desselben S. 143 *mufs* er, aufser auf sie, auch noch auf gewisse andere eine Absorption ausüben.

Man sieht, dafs der Satz, der die Grundlage der chemischen Analyse der Sonnenatmosphäre bildet, Ångström schon vorgeschwebt hat, aber freilich nur in unbestimmten Umrissen. Der theoretischen Betrachtung, durch welche Ångström denselben herzuleiten sucht, liegt derselbe Gedanke zu Grunde, den später Stokes <sup>2)</sup> bei Besprechung meiner ersten Veröffentlichung über die Umkehrung der Flammenspectren in richtigerer Weise ausgeführt hat. Stokes vergleicht hier die Absorption, die eine Flamme auf solche Strahlen ausübt, wie sie sie selbst aussendet, mit der Resonanz, die in einem tonfähigen Körper erregt wird durch Tonwellen von der Höhe derer, die dem Körper selbst zukommen. Diese Vergleichung kann, wenn es gelingt sie weiter auszuführen, die wichtigsten Resultate gewähren; wie Stokes sie gegeben hat, ist sie von Interesse, weil sie ein der Anschauung nahe liegendes *Bild* für jene Absorption liefert; einen *Beweis* für den Satz, dafs ein glühender Kör-

1) Ihm ist wohl ein Fehler der Uebersetzung und dafür ihnen zu lesen.

2) *Phil. Mag.* March 1860.



per, der nur Lichtstrahlen von gewissen Wellenlängen aussendet, auch nur Lichtstrahlen von denselben Wellenlängen absorbiert, enthält sie aber nicht; die Theorie der Resonanz und die Theorie der Entstehung und der Absorption der Licht- und Wärmestrahlen sind bis jetzt zu wenig ausgebildet, als daß auf einem solchen Wege der genannte Satz sich gegenwärtig beweisen ließe.

3. In den *Trans. of the R. Soc. of Edinburgh* für 1858 befindet sich eine Abhandlung von Balfour Stewart, in der dieser sehr interessante Versuche über Wärmestrahlung und Absorption von theilweise diathermanen Platten beschreibt. Er findet hier, daß eine Steinsalzplatte weniger diatherman ist für Strahlen, die eine andere auf  $100^{\circ}$  C. erwärmte Steinsalzplatte aussendet, als für solche, die von einer Rußfläche bei derselben Temperatur ausgehen. Hieraus und aus ähnlichen Erscheinungen, die Platten von Glas und Glimmer zeigen, folgert er: *„that every body which sifts heat in its passage through its substance, is more opaque with regard to heat radiated by a thin slice of its own substance, than it is with regard to ordinary heat.“* Er erinnert dann an das von Prevost zuerst erkannte Princip, nach dem ein Körper in einer Umgebung von gleicher Temperatur so viel Wärme absorbiren muß, als er selbst ausstrahlt, und sagt dann: *„Considering, therefore, the heat of any temperature to consist of heterogeneous rays, we may state the law thus: The absorption of a plate equals its radiation, and that for every description of heat.“*

Dieser Schluss kann ein *strenger* nicht seyn, schon deshalb nicht, weil aus Versuchen, die nur ein *Mehr* und ein *Minder* kennen gelehrt haben, mit Strenge keine *Gleichheit* geschlossen werden kann. Der Satz, zu dem er führt, kann nicht als durch ihn bewiesen angesehen werden, sondern nur als eine Hypothese, die einer schärferen Prüfung und überdies auch einer näheren Präcisirung der in ihr vorkommenden Ausdrücke bedarf. Stewart selbst betrachtet auch nicht seinen Satz als hierdurch streng bewiesen; denn



unmittelbar nach dem Ausspruche desselben sagt er: *„A more rigid demonstration may be given thus:“* und geht dann in tiefere Betrachtungen ein, die einen solchen strengeren Beweis liefern sollen, und aus denen man auch näher erkennt, welche Bedeutung den Ausdrücken *absorption* und *radiation* beizulegen ist. Aber diese Betrachtungen haben nicht die nöthige Allgemeinheit und die nöthige Schärfe, um ihren Zweck zu erreichen, so daß trotz derselben der Satz von Stewart eine Hypothese bleibt, der eine Wahrscheinlichkeit gegeben ist.

Stewart findet aus seinen Versuchen, daß theilweise diathermane Platten um so mehr Wärme ausstrahlen, je dicker sie sind, und schließt hieraus mit vollkommenem Rechte, daß eine Strahlung ebensowohl von dem Inneren der Körper, als von ihrer Oberfläche ausgeht. Er knüpft hieran die Frage: *„are we to suppose each particle of each substance to have at a given temperature an independent radiation of its own, equal, of course, in all directions? A priori“*, fährt er fort, *„this is the most probable supposition, and it seems likewise to be conformable to experiment.“* Das in diesen Worten ausgesprochene Princip bildet den Prüfstein für die Richtigkeit jenes Satzes bei dem Beweise, den Stewart für denselben zu geben sucht. Er sagt: *„the question arises, is the law of an equal and independent radiation of each particle of a body theoretically consistent with equilibrium of temperature? That is, suppose we have any irregularly-shaped inclosure walled round with a variety of substances, and each particle of each substance radiating into the inclosure, from the sides of which it is reflected many times backwards and forwards before it is finally absorbed, — this being the case, will the law of equal and independent radiation, and those of reflection and refraction so fit with one another, that every particle of the walls of the inclosure shall absorb precisely as much heat as it radiates? It will be endeavoured to show that these laws are so adapted to each other.“* Mit Benutzung des Gesetzes *„von der gleichen*



und unabhängigen Strahlung« und der Gesetze der Reflexion und Brechung bildet nun Stewart die Gleichung, die den zu beweisenden Satz von der Gleichheit der Absorption und Radiation für jede Wärmegattung ausspricht. Es zeigt sich, daß diese Gleichung keinen Widerspruch enthält, sondern eine mögliche Eigenschaft der inneren Strahlung in einem Körper ausdrückt. Er schließt daraus, daß der Satz von der Gleichheit der Absorption und Radiation für jede Strahlungsgattung bestehen *mufs*. Es ist das offenbar ein Fehlschluss. Durch die bezeichnete Betrachtung wird der Satz nur als *möglich*, nicht als *nothwendig* nachgewiesen.

Die in Rede stehende Betrachtung ist, weiter, von Stewart nicht in der Allgemeinheit durchgeführt, die in den oben citirten Worten ausgesprochen ist, sondern nur für einen sehr speciellen Fall. Im Anschluss an diese Worte sagt er: »*and I shall select for the proof a definite form and description of inclosure; the conclusions arrived at rendering it highly probable (if not rigidly demonstrating) that the same adaptation will hold good for every inclosure, however irregular or varied.*« Der Fall, den er betrachtet, ist der, daß ein, durch eine Ebene begrenzter, im Uebrigen unbegrenzter Körper einer schwarzen Fläche, die jener Ebene parallel ist, gegenübersteht. In dem Beweise, den Stewart in diesem Falle für seine Behauptung giebt, ist endlich noch ein Fehler, der sich in dem Resultate verrieth, zu dem der Verfasser gelangt. Er schließt: »*We have, therefore, two laws necessary to the equilibrium of temperature, — 1<sup>st</sup>, That the absorption of a particle is equal to its radiation, and that for every description of heat; 2<sup>d</sup>, That the flow of heat from the interior upon the surface of a substance of indefinite thickness, is proportional caeteris paribus to its index of refraction, and that for every description of heat.*« Dieses zweite Gesetz (welches die oben bezeichnete Gleichung ausspricht, die, wie erwähnt, eine mögliche Eigenschaft der inneren Strahlung in einem Körper angiebt), ist nicht richtig; die in ihm bezeichnete Gröfse ist nicht dem Brechungsverhält-



nifs, sondern dem Quadrat desselben proportional. <sup>1)</sup> Bei einer späteren Gelegenheit <sup>2)</sup> äussert Stewart selbst (aber ohne seine frühere, damit im Widerspruch stehende Behauptung zu erwähnen): *Now if R denote the radiation of lamplack, and p the index of refraction of an uncry-stallized medium, it may be shown, that the internal radiation as thus defined is equal to  $Rp^2$ .*

4. Hr. A. Miller sagt am Schlusse seiner schon oben erwähnten Abhandlung über gefärbte Flammen: *It may be interesting to remark, in connection with the speculations on the absorptive action of the sun's atmosphere, that if solar light be transmitted through a flame exhibiting well-marked black lines, the lines reappear in the compound spectrum, provided the light of day be not too intense compared with that of the coloured flame. This may be seen in the red light of the nitrate of strontia, and less perfectly in the green of the chloride of copper. It would, therefore, appear that luminous atmospheres exist in which not only certain rays are wanting, but which exercise a positive absorptive influence on other lights.* In seinem Berichte *on spectrum analysis* in der Nummer der *Chemical News* vom 19. April 1862 führt Hr. Miller diese Zeilen an, ohne eine Bemerkung über das Verhältniß zu machen, in dem seine Beobachtungen und sein aus derselben gezogener Schluss zu dem, was ich gefunden habe, stehen. In der Nummer vom 18. Mai 1862 desselben Journals schreibt Hr. Crookes mit Bezug auf dieselben Worte: *This paragraph shows that Prof. Miller has anticipated, by nearly sixteen years, the remarkable discovery, ascribed to Kirchhoff, of the opacity of certain coloured flames to light of their own colour.*

Man braucht nur mit einiger Aufmerksamkeit die Worte des Hrn. Miller zu lesen, um zu erkennen, dafs der Schluss,

1) Vergl. Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspectrum und die Spectren der chemischen Elemente; 2. Ausgabe, Berlin 1862, S. 37.

2) *Report of the Brit. Ass. for the Advancement of Sc. for 1861, p. 107.*



zu dem er kommt, gerade das Gegentheil von meinem Schlusse ist, dabei aber auch einzusehen, daß sein Schluss ein unrichtiger ist. Läßt man *schwaches* Tageslicht durch eine gefärbte Flamme gehen, so macht sich die Absorption dieser nicht bemerklich; ihre hellen Linien erscheinen *heller* als die Umgebung, weil in ihnen zu dem Tageslichte noch das Licht der Flamme hinzukommt.

5. Bald nach meiner ersten, kurzen Veröffentlichung<sup>1)</sup> über die chemische Analyse der Sonnenatmosphäre erhielt ich folgende briefliche Mittheilung von Prof. W. Thomson:

*Prof. Stokes mentioned to me at Cambridge sometime probably about ten years ago, that Prof. Miller had made an experiment testing to a very high degree of accuracy the agreement of the double dark line D of the solar spectrum with the double bright line constituting the spectrum of the spirit lamp burning with salt. I remarked that there must be some physical connexion between two agencies presenting so marked a characteristic in common. He assented and said, he believed a mechanical explanation of the cause was to be had on some such principles as the following: Vapour of sodium must possess by its molecular structure a tendency to vibrate in the periods corresponding to the degree of refrangibility of the double line D. Hence the presence of sodium in a source of light, must tend to originate light of that quality. On the other hand vapour of sodium in an atmosphere round a source must have a great tendency to retain in itself i.e. to absorb and to have its temperature raised by light from the source of the precise quality in question. In the atmosphere around the sun, therefore, there must be present vapour of sodium, which, according to the mechanical explanation thus suggested, being particularly opaque for light of that quality, prevents such of it as is emitted from the sun from penetrating to any considerable distance through the surrounding atmosphere. The test of this theory must be had in ascertaining whether or not vapour of*

1) Monatsberichte der K. Akad. der Wissensch. zu Berlin, Oct. 1859.



sodium has the special absorbing power anticipated. I have the impression that some Frenchmen did make this out by experiment, but I can find no reference on that point.

I am not sure whether Prof. Stokes' suggestion of a mechanical theory has ever appeared in print. I have given it in my lectures regularly for many years, always pointing out along with it that solar and stellar chemistry were to be studied by investigating terrestrial substances giving bright lines in the spectra of artificial flames corresponding to the dark lines of the solar and stellar spectra."

In der Nummer des *Phil. Mag.* für Febr. 1862 sagt Prof. Thomson p. 158: "The last eight or nine years Stokes' principles of solar and stellar chemistry have been taught in the public lecture on natural philosophy in the university of Glasgow; and it has been shown as a first result, that there certainly is sodium in the sun's atmosphere. The recent application of these principles in the splendid researches of Bunsen and Kirchhoff (who made an independent discovery of Stokes' theory), has demonstrated with equal certainty that there are iron and manganese, and several of our other known metals in the sun."

Aus jenem Briefe — der auf meine Veranlassung *Phil. Mag. Ser. 4, Vol. XX, p. 20* und in einer Uebersetzung *Ann. d. ch. et de ph. Ser. 3, Vol. 62 p. 190* abgedruckt ist — sieht man, daß vor vielen Jahren schon Stokes gesprächsweise die Idee geäußert hat, daß man vielleicht aus den dunkeln Linien des Sonnenspectrums würde auf die chemische Beschaffenheit der Sonnenatmosphäre schließen können. Daß diese Idee richtig ist — daß nämlich eine Flamme die ihr hypothetisch von Stokes zugeschriebene Absorption ausübt, und daß die hellen Linien des Spectrums eines glühenden Gases mit Sicherheit auf die chemischen Bestandtheile desselben zu schließen erlauben — ist erst durch meine theoretischen Betrachtungen und durch die Versuche, die ich theils mit Bunsen, theils allein angestellt habe, erwiesen; und eben deshalb wahr-



scheinlich ist früher (während eines Zeitraums von etwa 10 Jahren) von Niemandem etwas über jene, gesprächsweise von Stokes geäußerte Idee durch den Druck veröffentlicht worden. Es steht in einem auffallendem Widerspruche hiermit, wenn jetzt Prof. Thomson sagt: »durch Stokes' Principien der Chemie der Sonne und der Fixsterne ist gezeigt, daß sicher sich Natrium in der Sonnenatmosphäre befindet,« und dann weiter: »die Anwendung dieser Principien von Bunsen und Kirchhoff (die unabhängig Stokes' Theorie gefunden haben) hat mit gleicher Sicherheit die Anwesenheit von andern Metallen in der Sonne nachgewiesen.«

Heidelberg, Nov. 1862.

## VI. Ueber die Theorie des Lichts;

von L. Lorenz.

Wenn wir alle Voraussetzungen unserer jetzigen Theorie des Lichts zusammenhalten, namentlich alle diejenigen, die zur Erklärung der doppelten Brechung, der Farbenzerstreuung und der circularen Polarisirung für nothwendig angesehen worden sind, so können wir uns eines dergestalt zusammengesetzten Apparates gegenüber, dessen Haltbarkeit mit der wachsenden Anzahl der Voraussetzungen stark abnehmen muß, kaum gegen jeden Zweifel verwahren, selbst wenn wir von der Wahrscheinlichkeit jeder einzelnen Voraussetzung überzeugt sind.

Ich habe es daher versucht, unter den möglichst wenigen Voraussetzungen, sowohl in Bezug auf die Natur des Lichtes, als auf die des Lichtmediums und der Körper, die Theorie des Lichtes zu entwickeln, und es wird sich als Resultat der gegenwärtigen Untersuchung ergeben, daß ein wesentlicher Theil der gewöhnlichen physischen Hypothe-



sen zur Erklärung der Phänomene des Lichtes *unnöthig* ist, indem sich die Theorie auf einem andern Wege, als dem in diesen theoretischen Untersuchungen bisher befolgten, und namentlich durch eine weitere Entwicklung der *formellen* Seite der Theorie, durchführen läßt.

## 1.

Die Differenzialgleichungen der Bewegung des Lichts in heterogenen, nicht absorbirenden Mitteln.

Kennt man die Gesetze der Bewegung des Lichts in homogenen, isotropen Mitteln und die Gesetze, nach welchen der Uebergang in andere Mittel derselben Art stattfindet, so leuchtet auch die Möglichkeit ein, die Berechnung dahin zu erweitern, daß sich die Gesetze der Bewegung in heterogenen Mitteln ergeben, weil diese Bewegung als resultirende Wirkung der durchgehenden und ins Unendliche zurückgeworfenen Lichtstrahlen hervorgehen muß. In der That habe ich auch diese Rechnung für den einfacheren Fall durchgeführt, daß das Mittel aus parallelen, sehr dünnen Schichten besteht, und es hat sich gezeigt, daß ein solches Mittel, aufser das Licht zu zerstreuen, es auch doppelt bricht wie ein optisch einaxiger Krystall, mit der optischen Axe senkrecht gegen die Schichten gerichtet. Allein, ob man schon die Möglichkeit einsehen kann, das Problem ohne fernere physischen Voraussetzungen in einer größeren Allgemeinheit zu lösen, so haftet doch an der Methode selbst eine Unvollkommenheit, die mich schon unüberwindlichen Schwierigkeiten entgegenführte, sobald ich es versuchte das Mittel aus zwei einander kreuzenden Systemen paralleler Schichten zusammenzusetzen. Man wird dann genöthigt an die vollkommeneren Methoden der Mathematik seine Zuflucht zu nehmen, und die *Gesetze* der Bewegung in heterogenen Mitteln durch partielle Differenzialgleichungen auszudrücken, um nachher den Gang der Lichtstrahlen durch Integration derselben zu ermitteln.

Es wird aber dann auch erforderlich, die Voraussetzun-



gen näher zu präcisiren und namentlich den Begriff der Schwingungsebenen statt des der Polarisationssebene einzuführen. Die Bewegung muß in Bezug auf GröÙe und Richtung durch den Schwingungsausschlag und die Schwingungsrichtung bestimmt werden; indem wir aber diese Ausdrücke von der gewöhnlichen Vorstellung über die Schwingungen elastischer Körper entnehmen, wollen wir doch hiermit keine solche bestimmte Voraussetzung machen, da namentlich die Schwingungen *auch als rotirende* aufgefaßt werden können; die »Schwingungsrichtung« würde dann die Richtung der *Rotationsaxe* seyn und der »Schwingungsausschlag« die angulare Entfernung der rotirenden Theilchen von ihrer Gleichgewichtslage.

Ich muß sogleich auf diese doppelte Auffassung Gewicht legen, weil die folgende Rechnung keine weitere Bestimmung dieser ersten physischen Voraussetzungen nothwendig macht, und da ich in dieser Abhandlung nicht wieder Gelegenheit finden werde auf diese physische Seite der Theorie des Lichtes zurückzukommen, so darf es mir erlaubt seyn sogleich aufmerksam darauf zu machen, daß die letztere Auffassung der Schwingungen so weit davon ist eine bloÙe mathematische Imagination zu seyn, daß vielmehr die Resultate der gegenwärtigen Untersuchung gerade auf diesen als den vielleicht richtigeren Grund, von welchem die physische Theorie ausgehen konnte, hinweisen.

Unsere Voraussetzungen, mit Beibehalt der erwähnten Unbestimmtheit, sind nun folgende:

1) Der »Schwingungsausschlag« und die »Schwingungsrichtung« geben uns drei Componenten  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  in der Richtung der drei rechtwinkligen Coordinatenaxen zur Bestimmung der Bewegung in dem betrachteten Punkte. Es wird nun angenommen, daß das Gesetz dieser Schwingungen für isotrope, homogene Mittel durch die folgenden partiellen Differentialgleichungen ausgedrückt ist:

$$(1) \quad \Delta^2 \xi = \frac{1}{\omega^2} \frac{d^2 \xi}{dt^2}, \quad \Delta^2 \eta = \frac{1}{\omega^2} \frac{d^2 \eta}{dt^2}, \quad \Delta^2 \zeta = \frac{1}{\omega^2} \frac{d^2 \zeta}{dt^2}$$



wo  $\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$  durch  $\Delta^2$  bezeichnet ist,  $\omega$  eine constante GröÙe und  $t$  die Zeit bedeutet.

In einem solchen Mittel wird also, wenn es unbegrenzt ist, der Schwingungsausschlag ausgedrückt werden können durch Glieder von der Form:

$$a \cos(kt - lx - my - nz + d)$$

oder

$$(a + b\sqrt{-1}) e^{(kt - lx - my - nz)\sqrt{-1}}$$

Das Licht besteht also aus periodischen Schwingungen, die sich mit der constanten Geschwindigkeit  $\omega = \frac{k}{\sqrt{l^2 + m^2 + n^2}}$  in der Richtung der Normale der Ebene  $lx + my + nz = 0$  fortpflanzen. Diese Normale wird die Richtung des Lichtstrahls.

2) In den homogenen, isotropen Mitteln ist die Schwingungsrichtung senkrecht zum Lichtstrahle, oder allgemeiner (nämlich auch in dem Falle, daß das Mittel begrenzt ist), die drei Componenten sind durch die Differentialgleichung

$$\frac{d\xi}{dx} + \frac{d\eta}{dy} + \frac{d\zeta}{dz} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

verbunden.

3) Die durch die Schwingungsrichtung und dem Lichtstrahle gelegte Ebene ist *senkrecht* zur *Polarisationsebene* des Strahls. Diese Voraussetzung kann kaum auf die Resultate rücksichtlich der Fortpflanzung des Lichtes in heterogenen Mitteln, insofern sie innerhalb der Gränze unserer Beobachtung liegen, Einfluß haben, weil es, wie schon erwähnt, möglich ist, sich diese ohne Voraussetzung über die Lage der Schwingungsrichtung gegen die Polarisationssebene hergeleitet zu denken. Allein, in jedem Falle, sehe ich es auch durch meine Versuche (Pogg. Ann. Bd. 111 S. 315) über die Beugung des Lichtes für bewiesen an, denn die dort gemachten Voraussetzungen lassen sich, wie ich in dem Folgenden zeigen werde, allein aus den Gleichungen (1) und (2) ableiten.

Diese drei Voraussetzungen, in Verbindung mit den



Fresnel'schen Formeln für die Brechung und Reflexion des Lichts an der Gränzfläche zweier isotropen, durchsichtigen Mittel, werden nun die Grundlage der gegenwärtigen Theorie ausmachen. Es kann nämlich keinem Zweifel mehr obliegen, daß diese Formeln mit dem Versuche völlig übereinstimmen, und daß die kleinen Abweichungen, die Jamin nachgewiesen hat, ihre natürliche Erklärung darin finden, daß ein allmählicher Uebergang von einem Körper in den andern stattfindet (s. Pogg. Ann. Bd. 111, S. 460 u. Bd. 114, S. 244). Diese kleinen Abweichungen dienen nur zur weiteren Bestätigung der genauen Gültigkeit der Formeln für den Fall, daß sich das Brechungsverhältniß der beiden Körper plötzlich oder *unendlich wenig* verändert, welchen letzteren Fall wir hier allein zu Grunde der Berechnung legen werden. Auf der anderen Seite ist aber hier festzuhalten, daß diese Formeln, wenn sie als theoretische Grundlage dienen sollen, allein als aus den Versuchen abgeleitet betrachtet werden dürfen, weshalb auch jeden andern, die zu derselben Uebereinstimmung führen, dieselbe Gültigkeit beizulegen ist.

(2) Versuchen wir es also den Formeln die allgemeinste, am meisten erweiterte Form zu geben, so leuchtet erstens ein, daß man dem Ausdruck der Formeln für den Ausschlag des gebrochenen Strahles eine beliebige Potenz des Brechungsverhältnisses als Factor hinzufügen kann, denn in dem brechenden Körper sind weder die Intensität noch die Polarisationsrichtung durch Versuche bestimmt worden, und außerhalb desselben wird dieser Factor wieder verschwinden. Selbst wenn wir in dem brechenden Körper die Intensität bestimmen könnten, würde der erwähnte Factor doch unbestimmt bleiben, denn es kann zwar als durch Versuche abgemacht betrachtet werden, daß die Intensität in einem und demselben Körper durch das Quadrat des Schwingungsausschlages zu messen ist: welche Potenz des Brechungsverhältnisses aber auch hier als Factor eingehe, ist unbekannt. Indessen werden wir doch sogleich feststellen, daß dieser Factor für die Schwingungen in der



Einfallsebene und für diejenigen, die darauf senkrecht stehen, derselbe ist; eine Annahme, die zur Erhaltung der Homogenität in den folgenden Resultaten nothwendig ist. Unter dieser Voraussetzung hat der Factor keinen Einfluss auf die Drehung der Polarisationsebene in dem brechenden Körper, weshalb auch etwaige Versuche über diese Drehung nicht zur Bestimmung dieses Factors führen würden.

Ferner ist das Vorzeichen des Ausschlages des reflectirten Strahles zum Theil unbestimmt. Wird der Einfallswinkel durch  $\alpha$ , und der Brechungswinkel durch  $\beta$  bezeichnet, so wird nach den in dieser Weise erweiterten Formeln Fresnel's das Verhältniß des Ausschlages des einfallenden, gebrochenen und reflectirten Lichtes für die Schwingungen in der Einfallsebene:

$$1 : \frac{2 \cos \alpha \sin \beta}{\sin(\alpha + \beta) \cos(\alpha - \beta)} \left( \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \right)^p : \pm \frac{\operatorname{tg}(\alpha - \beta)}{\operatorname{tg}(\alpha + \beta)},$$

und für die Schwingungen senkrecht gegen die Einfallsebene:

$$1 : \frac{2 \cos \alpha \sin \beta}{\sin(\alpha + \beta)} \left( \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \right)^p : \mp \frac{\sin(\alpha - \beta)}{\sin(\alpha + \beta)}.$$

Es ist hier  $p$  der erwähnte unbestimmte Exponent, der bei Fresnel gleich Null ist; die zweite Unbestimmtheit ist durch die doppelten Vorzeichen angegeben, es muß aber bemerkt werden, daß diese in den beiden Fällen *entgegengesetzt* sind. Wir können nämlich die *positive* Richtung der Schwingungen, die in der Einfallsebene liegen, willkürlich dadurch bestimmen, daß sie, wenn die Einfallsebene horizontal gedacht wird, zur *linken* Seite des Beobachters gewählt wird, wenn derselbe sich gegen den Lichtstrahl, es sey nun den einfallenden oder den reflectirten, gewendet hat. Nun ist es Thatsache, daß, wenn das Licht zum Beispiel unter einem Einfallswinkel, der nahezu  $90^\circ$  ist, reflectirt wird, das Azimuth der Schwingungsebene seine auf die angegebene Weise berechneten Vorzeichen nicht verändert, woraus denn folgt, daß  $\frac{\operatorname{tg}(\alpha - \beta)}{\operatorname{tg}(\alpha + \beta)}$  und  $\frac{\sin(\alpha - \beta)}{\sin(\alpha + \beta)}$  in diesem Falle ( $\alpha + \beta > 90^\circ$ ) gleichzeitig positiv oder ne-



gativ sind, was aber nur dadurch erreicht wird, daß diesen beiden Ausdrücken entgegengesetzte Vorzeichen gegeben werden.

Die angegebenen Formeln gebrauchen wir indessen nur für den Fall, daß der Einfallswinkel unendlich wenig von dem Brechungswinkel abweiche. Wird  $\beta = \alpha + d\alpha$  gesetzt, so werden die Verhältnisse für die Schwingungen in der Einfallsebene

$$1:1 + \left( \frac{1}{\sin 2\alpha} - \frac{p}{\operatorname{tg} \alpha} \right) d\alpha : \pm \frac{d\alpha}{\operatorname{tg} 2\alpha} \quad . \quad . \quad (3)$$

und für diejenigen, die senkrecht gegen die Einfallsebene sind,

$$1:1 + \left( \frac{1}{\sin 2\alpha} - \frac{p}{\operatorname{tg} \alpha} \right) d\alpha : \mp \frac{d\alpha}{\sin 2\alpha} \quad . \quad . \quad (4)$$

Wir werden uns nun zuerst den heterogenen Körper in einer bestimmten Richtung geschichtet denken, in der Weise, daß jede Schicht, senkrecht zur Axe der  $x$ , als homogen mit einer verschwindend kleinen Dicke und von der nächstfolgenden unendlich wenig verschieden gedacht wird. Innerhalb der Gränzen einer solchen Schicht schreitet dann der Strahl wie in einem homogenen Körper fort, auf der Gränze wird er zum Theil zurückgeworfen, und die Schwingungen stehen sowohl in dem einfallenden als in dem reflectirten Strahle senkrecht zur Richtung des Strahles. Wir betrachten hier die elementaren Lichtstrahlen oder die *virtuelle* Bewegung des Lichts; an der aus dieser resultirenden, *actuellen* Bewegung kann sich vielleicht eine andere Schwingungsrichtung zeigen, indem zum Beispiel alle von den Schichten reflectirten Strahlen einander aufheben können, während sie dennoch auf die Schwingungsrichtung des durchgehenden Strahles Einfluß zu haben vermögen.

Lassen wir die Coordinatenebene  $xz$  mit der Einfallsebene zusammenfallen, so wird beim Eintreten des Lichtstrahles in den Körper, an der Gränze  $x=0$ , der Aus Schlag durch Glieder von der Form



$$A e^{(kt - n\pi)V - 1} = P \quad \dots \quad (5)$$

ausgedrückt werden können.

Weiter durch den Körper fortschreitend, wird dieser Strahl stetig zum Theil reflectirt werden, während im durchgelassenen Theile sowohl  $A$ , als auch der Exponent sich ändert. Der Ausschlag erhält demnach in einer Schicht, wo der Einfallswinkel  $\alpha$  ist — wir werden sie die Schicht ( $\alpha$ ) nennen — die Form

$$\rho P e^{-\delta V - 1}, \quad \dots \quad (6)$$

indem  $\rho$  und  $\delta$  („die Phasenverzögerung“) Functionen von  $\alpha$  sind.

In der consecutiven Schicht gehen  $\alpha$  in  $\alpha + d\alpha$  und  $\rho$  in  $\rho + d\rho$  über, wo, nach (3) und (4), wie die Schwingungsrichtung auch seyn mag,

$$d\rho = \rho \left( \frac{1}{\sin 2\alpha} - \frac{p}{\operatorname{tg} \alpha} \right) d\alpha$$

ist. Aus dieser Gleichung ergibt sich durch Integration

$$\rho = \sqrt{\frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} a}} \left( \frac{\sin a}{\sin \alpha} \right)^p \quad \dots \quad (7)$$

indem  $a$  den Einfallswinkel für  $\rho = 1$  oder beim Eintreten des Strahls in den Körper bezeichnet.

Für den an der consecutiven Schicht ( $\alpha + d\alpha$ ) reflectirten Strahl geht  $\rho$ , wenn die Schwingungen in der Einfallsebene liegen, in  $\mp \rho \frac{d\alpha}{\operatorname{tg} 2\alpha}$ , und wenn sie senkrecht darauf stehen, in  $\pm \rho \frac{d\alpha}{\sin 2\alpha}$  über. Diese beiden Werthe seyen durch  $\rho du$  bezeichnet, indem im ersten Falle

$$u = \mp \frac{1}{2} \log \sin 2\alpha \quad \dots \quad (8)$$

und im zweiten

$$u = \pm \frac{1}{2} \log \operatorname{tg} \alpha \quad \dots \quad (9)$$

gesetzt wird.

Für die verschiedenen Schichten ( $\alpha_1$ ), ( $\alpha_2$ ) usw. werden wir dieselben Bezeichnungen  $\rho$ ,  $\delta$  und  $u$  mit den respectiven Indices 1, 2... benutzen, während wir dieselben Functionen für die Schicht ( $a$ ) und die Schicht ( $b$ ), die als



die letzte in dem Körper gedacht wird, durch  $\varrho_n$ ,  $\delta_n$ ,  $u_n$  und  $\varrho_1$ ,  $\delta_1$ ,  $u_1$  bezeichnen.

Der Ausschlag des an der Schicht ( $\alpha_2$ ) reflectirten Strahles ist also:

$$\varrho_2 P e^{-\delta_2 V - 1} du_2.$$

Beim Uebergange dieses Strahles, dessen Phasenverzögerung hier  $\delta_2$  ist, in eine folgende Schicht ( $\alpha_3$ ) wird die Phase außerdem um  $\delta_3 - \delta_2$  verzögert; der Ausschlag wird also hier

$$\varrho_3 P e^{(-2\delta_2 + \delta_3) V - 1} du_2.$$

An der Gränze der nächstfolgenden Schicht ( $\alpha_4 - d\alpha_1$ ) wird der Strahl wieder zum Theil reflectirt und dieser reflectirte Theil des Ausschlages ist

$$- \varrho_1 P e^{(-2\delta_2 + \delta_3) V - 1} du_2 du_1.$$

Endlich gelangt dieser Strahl in die Schicht ( $\alpha$ ), nachdem die Phase nochmals um  $\delta - \delta_1$  verzögert ist, mit dem Ausschlage

$$- \varrho P e^{(-2\delta_2 + 2\delta_3 - \delta) V - 1} du_2 du_1.$$

Die Summe der Ausschläge der bei allen Schichten zweimal reflectirten Strahlen ergibt sich nun als das doppelte Integral dieses Ausdruckes, indem  $u_2$  von  $u_1$  bis  $u_n$  und nachher  $u_1$  von  $u_n$  bis  $u$  variirt. Diese Summe ist also

$$- \varrho P e^{-\delta V - 1} \int_{u_n}^u du_1 \int_{u_1}^{u_n} du_2 e^{2(\delta_1 - \delta_2) V - 1} \quad (10),$$

während nach (6)  $\varrho P e^{-\delta V - 1}$  der Ausschlag des nicht reflectirten Strahles war.

Es sey nun

$$\varrho P e^{-\delta V - 1} U \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

der Ausschlag des zusammengesetzten, gebrochenen 0, 2, 4 ... Mal reflectirten Strahles, so wird man  $U$  durch die Gleichung



$$U = 1 - \int_{u_2}^u du_1 \int_{u_1}^{u_2} du_2 e^{2(\delta_1 - \delta_2)V - 1} U_2 \quad (12)$$

ausdrücken können, indem  $U_2$  wieder dieselbe Function von  $u_2$  ist, wie  $U$  von  $u$ . Setzt man diesen Werth von  $U_2$  ein, so erhält man  $U$  durch eine unendliche Reihe ausgedrückt. Die Richtigkeit des Ausdruckes (11) leuchtet nun sowohl durch diese Reihenentwicklung ein, indem die respectiven Glieder gerade die Ausschläge der 0, 2, 4 ... Mal reflectirten Strahlen angeben, als auch dadurch, daß wir uns diesen zusammengesetzten Strahl wieder zweimal bei allen Schichten reflectirt denken können, ohne daß der gewonnene Ausdruck für den Ausschlag irgend eine Veränderung erleiden würde.

Ferner wird der Ausschlag des zusammengesetzten, 1, 3, 5 ... Mal reflectirten Strahles durch

$$- \rho P e^{-\delta V - 1} \frac{dU}{du} \dots \dots \dots (13)$$

ausgedrückt seyn. Dieser Ausdruck ist nämlich nach (12) gleich

$$\rho P \int_{u'}^{u_2} du_2 e^{(\delta - 2\delta_2)V - 1} U_2,$$

welches Integral gerade die Summe der Ausschläge der einmal zur Schicht ( $\alpha$ ) reflectirten zusammengesetzten gebrochenen Strahles ist.

Die beiden zusammengesetzten, reflectirten und gebrochenen, Strahlen machen nun die actuelle Bewegung des Lichtes im Körper aus. Sind die Schwingungen senkrecht gegen die Einfallsebene, so ist die Schwingungsrichtung dieselbe in den beiden Strahlen, und der actuelle Ausschlag wird dann die Summe der beiden Ausdrücke (11) und (13). Liegen dagegen die Schwingungen in der Einfallsebene, so machen sie in den beiden Strahlen verschiedene Winkel mit den Axen. Sie sind, wie erwähnt, senkrecht gegen den Strahl, und wird die positive Richtung



zur Linken des gegen den Strahl gerichteten Beobachters gerechnet, so machen in der Schicht ( $\alpha$ ) die Schwingungen des einfallenden Strahles den Winkel  $90^\circ - \alpha$  mit der Axe des  $x$ , und  $180^\circ - \alpha$  mit der Axe des  $z$ , während die des reflectirten Strahles den Winkel  $90^\circ - \alpha$  mit der Axe des  $x$ , und  $\alpha$  mit der Axe der  $z$  machen. Sind also die Componenten des actuellen Ausschlags in der Richtung dieser beiden Axen durch  $\xi$  und  $\zeta$  bezeichnet, so hat man

$$\xi = \sin \alpha \rho P e^{-\delta V - 1} \left( U - \frac{dU}{du} \right) \quad \dots \quad (14)$$

$$\zeta = -\cos \alpha \rho P e^{-\delta V - 1} \left( U + \frac{dU}{du} \right) \quad \dots \quad (15).$$

Die Function  $U$  ist durch (12) bestimmt oder durch die aus diesen Werth abgeleitete Differentialgleichung

$$\frac{d^2 U}{du^2} - 2V - 1 \frac{d\delta}{du} \frac{dU}{du} = U \quad \dots \quad (16).$$

Setzen wir nun

$$e^{-\delta V - 1} \left( U - \frac{dU}{du} \right) = s, \quad e^{-\delta V - 1} \left( U + \frac{dU}{du} \right) = s' \quad (17),$$

so ergibt sich, indem  $d\delta$  einfacher statt  $\frac{d\delta}{du} du$  geschrieben wird,

$$\frac{de^* s}{d\delta} = -V - 1 e^* s', \quad \frac{de^{-*} s'}{d\delta} = -V - 1 e^{-*} s,$$

woraus

$$\frac{d}{d\delta} \left( e^{-2u} \frac{de^* s}{d\delta} \right) + e^{-*} s = 0, \quad \frac{d}{d\delta} \left( e^{2u} \frac{de^{-*} s'}{d\delta} \right) + e^* s' = 0. \quad (18).$$

Ferner werden wir in (14) und (15) statt  $\sin \alpha$  und  $\cos \alpha$  andere Ausdrücke substituiren. Man erinnere sich nämlich, daß (5) und (6) zufolge in der Schicht ( $\alpha$ ) der Ausschlag des einfachen durchgehenden Strahls durch Glieder von der Form

$$A \rho e^{(kt - \delta - nx)V - 1}$$

bestimmt war. In dem Zeitelemente  $dt$  ist die Bewegung um den kleinen Weg  $\cos \alpha dx$  oder  $\sin \alpha dz$  fortgeschritten, mit einer Geschwindigkeit  $\omega$  also durch,



$\omega dt = \cos \alpha dx$  oder  $\omega dt = \sin \alpha dz$  bestimmt. Während aber die Zeit und die Coordinaten des Raumes gleichzeitig variiren, bleibt die Phase  $(kt - \delta - nz)$  unverändert. Also ist

$$0 = kdt - \frac{d\delta}{dx} dx \text{ und } 0 = kdt - ndz,$$

welche Gleichungen in Verbindung mit den vorhergehenden

$$k \cos \alpha = \omega \frac{d\delta}{dx} \text{ und } k \sin \alpha = \omega n \dots (19)$$

geben.

Werden nun in die Ausdrücke für die Componenten  $\xi$  und  $\zeta$  die in (5) und (7) angegebenen Werthe von  $P$  und  $q$  eingesetzt, und wird ferner

$$\omega^* \xi = \bar{\xi}, \quad \omega^* \zeta = \bar{\zeta} \dots (20)$$

gesetzt, so ergibt sich

$$\bar{\xi} = A_1 \frac{\omega n s}{\sqrt{\frac{d\delta}{dx}}} e^{(kt - nz)\sqrt{-1}} \dots (21)$$

$$\bar{\zeta} = -A_1 \omega \sqrt{\frac{d\delta}{dx}} s' e^{(kt - nz)\sqrt{-1}} \dots (22)$$

indem  $A_1$  einen constanten Factor bedeutet.

Ferner ist nach (8)

$$u = \mp \frac{1}{2} \log \sin 2\alpha = \text{Const.} \mp \frac{1}{2} \log \left( \omega^2 \frac{d\delta}{dx} \right),$$

in welchem letzteren Ausdrucke wir die Constante weglassen können. In dem einen der beiden Fälle, die durch das doppelte Vorzeichen angegeben sind, hat man also

$$u = -\frac{1}{2} \log \left( \omega^2 \frac{d\delta}{dx} \right) \dots (23).$$

Aus den Gleichungen (21) und (22) ergibt sich nun, wenn dieser Werth von  $u$  in die Ausdrücke für  $s$  und  $s'$  eingesetzt, und  $x$  als unabhängig variabel betrachtet wird:

$$\frac{d}{dx} \left[ \omega^2 \frac{d \frac{1}{\omega^2 \bar{\zeta}}}{dx} \right] + \left( \frac{d\delta}{dx} \right)^2 \bar{\xi} = 0 \dots (24)$$

$$\frac{d}{dx} \left[ \frac{1}{\omega^2 \left( \frac{d\delta}{dx} \right)^2} \frac{d\bar{\zeta}}{dx} \right] + \frac{1}{\omega^2} \bar{\zeta} = 0 \dots (25).$$

Setzen wir in der letzteren Gleichung



$$\frac{1}{\omega^2 \left(\frac{d\delta}{dx}\right)^2} \frac{d\bar{\xi}}{dx} = \varphi,$$

so geht die Gleichung in die folgenden über

$$\frac{d\varphi}{dx} + \frac{1}{\omega^2} \bar{\xi} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

$$\frac{d\omega^2 \frac{d\varphi}{dx}}{dx} + \omega^2 \left(\frac{d\delta}{dx}\right)^2 \varphi = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (27).$$

Den Gleichungen (19) zufolge ist  $\left(\frac{d\delta}{dx}\right)^2 = \frac{k^2}{\omega^2} - n^2$ ;

wird nun bemerkt, daß  $t$  und  $z$  in den Größen  $\bar{\xi}$ ,  $\bar{\zeta}$ ,  $\varphi$  nur durch den Factor  $e^{(kt-nz)\sqrt{-1}}$  eingehen, so sieht man ein, daß man statt der respectiven Factoren  $k^2$ ,  $n$ ,  $n^2$  vor diesen Größen  $-\frac{d^2}{dt^2}$ ,  $\sqrt{-1} \frac{d}{dz}$ ,  $-\frac{d^2}{dz^2}$  setzen kann.

Es ergibt sich also aus (27)

$$\frac{d\omega^2 \frac{d\varphi}{dx}}{dx} + \omega^2 \frac{d^2\varphi}{dz^2} = \frac{d^2\varphi}{dt^2} \quad . \quad . \quad . \quad (28).$$

Aus derselben Gleichung (27) kann auch die Gleichung (24) abgeleitet werden, wenn

$$\omega^2 \varphi = a \bar{\xi}$$

gesetzt wird. Die Constante  $a$  kann aber nicht jeden beliebigen Werth annehmen; denn wird dieser Werth von  $\varphi$  in (26) eingesetzt, so erhält man

$$a \frac{d\frac{1}{\omega^2} \bar{\xi}}{dx} + \frac{1}{\omega^2} \bar{\xi} = 0,$$

eine Gleichung, die auch gelten muß, wenn  $\omega$  von  $x$  unabhängig ist. In diesem Falle ist aber nach unserer zweiten

Voraussetzung (2)  $\frac{d\bar{\xi}}{dx} + \frac{d\bar{\zeta}}{dz} = 0$  oder hier  $\frac{d\bar{\xi}}{dx} - n\sqrt{-1}\bar{\zeta} = 0$ ,

woraus erfolgt  $a = \frac{\sqrt{-1}}{n}$ . Die Gleichung wird also



$$\frac{d}{dx} \frac{1}{\omega^2} \bar{\xi} + \frac{d}{dz} \frac{1}{\omega^2} \bar{\xi} = 0 \quad . . . . . (29).$$

Differentiirt man nun die Gleichung (28) in Bezug auf  $z$  und in Bezug auf  $x$ , und wird  $\frac{d\varphi}{dz} = \frac{1}{\omega^2} \bar{\xi}$  und  $\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{1}{\omega^2} \bar{\zeta}$  gesetzt, so ergibt sich

$$\frac{d^2 \bar{\xi}}{dz^2} - \frac{d^2 \bar{\zeta}}{dx dz} = \frac{1}{\omega^2} \frac{d^2 \bar{\xi}}{dz^2} \quad . . . . . (30)$$

$$\frac{d^2 \bar{\zeta}}{dx^2} - \frac{d^2 \bar{\xi}}{dx dz} = \frac{1}{\omega^2} \frac{d^2 \bar{\zeta}}{dx^2} \quad . . . . . (31).$$

Auf dieselbe Weise kann die Berechnung geführt werden, wenn in dem Ausdrücke für  $u$  das untere Vorzeichen genommen wird, oder

$$u = \frac{1}{2} \log \left( \omega^2 \frac{d\delta}{dx} \right);$$

die Resultate werden nun aber nicht mehr so einfach. Es wird nämlich  $\frac{d\delta}{dx} = \sqrt{\frac{k^2}{\omega^2} - n^2}$  als Factor in die Größen  $\bar{\xi}$  und  $\bar{\zeta}$  eingehen, und es wird daher nicht möglich dieselben durch lineare Differentialgleichungen zweiter Ordnung zu bestimmen. Soll also dieses möglich seyn, so sind wir genöthigt in den Fresnel'schen Formeln, so wie sie oben angegeben sind, das obere Vorzeichen zu lesen, und wir werden die Consequenzen der entgegengesetzten Annahme nicht weiter verfolgen.

Wenn die Schwingungen des Lichts senkrecht gegen die Einfallsebene sind, so hat man nach (9), falls allein das obere Vorzeichen genommen wird,

$$u = \frac{1}{2} \log \operatorname{tg} \alpha = \operatorname{Const.} - \frac{1}{2} \log \frac{d\delta}{dx}.$$

Der actuelle Ausschlag  $\eta$  ist die Summe der beiden Ausdrücke (11) und (13), oder

$$\eta = \rho P e^{-\delta V^{-1}} \left( U - \frac{dU}{du} \right) = \rho P s.$$

Wird

$$\omega^2 \eta = \bar{\eta} \quad . . . . . (32)$$



gesetzt, so erhält man

$$\bar{\eta} = A_1 \sqrt{\frac{kz}{d\delta}} e^{(kt-nz)\sqrt{-1}} \quad (33)$$

wo  $A_1$ , wie früher, ein constanter Factor ist. Die erste Gleichung (18) giebt nun

$$\frac{d^2 \bar{\eta}}{dx^2} + \left(\frac{d\delta}{dx}\right)^2 \bar{\eta} = 0,$$

oder

$$\frac{d^2 \bar{\eta}}{dx^2} + \frac{d^2 \bar{\eta}}{dz^2} = \frac{1}{\omega^2} \frac{d^2 \bar{\eta}}{dt^2} \quad (34).$$

Aus den so gewonnenen Gleichungen für  $\bar{\xi}$ ,  $\bar{\eta}$ ,  $\bar{\zeta}$  lassen sich die allgemeinen Gleichungen, wenn nämlich die Componenten auch von  $y$  abhängig sind, ableiten. Sie müssen nothwendigerweise die folgende Gestalt annehmen:

$$\left. \begin{aligned} \Delta^2 \bar{\xi} - \frac{d\bar{\theta}}{dx} &= \frac{1}{\omega^2} \frac{d^2 \bar{\xi}}{dt^2} \\ \Delta^2 \bar{\eta} - \frac{d\bar{\theta}}{dy} &= \frac{1}{\omega^2} \frac{d^2 \bar{\eta}}{dt^2} \\ \Delta^2 \bar{\zeta} - \frac{d\bar{\theta}}{dz} &= \frac{1}{\omega^2} \frac{d^2 \bar{\zeta}}{dt^2} \end{aligned} \right\} \quad (A)$$

indem

$$\Delta^2 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$$

und

$$\bar{\theta} = \frac{d\bar{\xi}}{dx} + \frac{d\bar{\eta}}{dy} + \frac{d\bar{\zeta}}{dz} \text{ ist.}$$

Diese Gleichungen führen wieder zu den Gleichungen (30), (31) und (34) zurück, wenn die Componenten von  $y$  unabhängig sind.

Aus der symmetrischen Form der Gleichungen (A), die durch Coordinatenaxen nicht verändert wird, können wir ferner schliessen, dass sie auch gültig bleiben, wenn  $\omega$ , das bisher allein als Function von  $x$  betrachtet ist, eine beliebige Function von  $x$ ,  $y$  und  $z$  ist. Sie drücken also die allgemeinen Gesetze aus für die Bewegung des Lichts in jedem beliebigen, nicht absorbirenden, heterogenen Mittel.



Die *Principien*, die zur Berechnung der Beugung, der Reflexion und Brechung des Lichtes dienen müssen, oder die Bedingungen, die beim Uebergange des Lichtes von einem Körper in andere stattfinden müssen, werden nun leicht aus diesen allgemeinen Gleichungen abgeleitet. Es sey die Coordinatenebene  $yz$  die Gränzebene, für welche die Bedingungen aufgesucht werden sollen. Die Gleichungen werden dann mit  $dx$  und  $dx dx$  multiplicirt und einfach und doppelt integrirt von  $x=0$  bis  $x=\varepsilon$ , indem  $\varepsilon$  eine verschwindend kleine Gröfse ist. Nun werden aber alle diejenigen Integrale verschwinden, deren Elemente nicht unendlich werden, und dieses wird nur der Fall seyn, wenn sie Differentialcoëfficienten in Bezug auf  $x$  enthalten. Aus der zweiten Gleichung (A) ergibt sich so

$$\left[ \frac{d\bar{\eta}}{dx} - \frac{d\bar{\xi}}{dy} \right]_{x=0}^{x=\varepsilon} = 0 \text{ und } \left[ \bar{\eta} \right]_{x=0}^{x=\varepsilon} = 0 \quad (35).$$

Auf dieselbe Weise giebt die dritte Gleichung (A)

$$\left[ \frac{d\bar{\zeta}}{dx} - \frac{d\bar{\xi}}{dz} \right]_{x=0}^{x=\varepsilon} = 0 \text{ und } \left[ \bar{\zeta} \right]_{x=0}^{x=\varepsilon} = 0 \quad (36).$$

Im Allgemeinen würde ebenfalls die erste Gleichung (A) zwei Gränzgleichungen liefern, im Ganzen würde man also sechs solche Gleichungen erhalten; man erhält aber im gegenwärtigen Falle aus der ersten Gleichung nur

$$\left[ \frac{d\bar{\eta}}{dx} + \frac{d\bar{\zeta}}{dz} \right]_{x=0}^{x=\varepsilon} = 0,$$

was sich schon aus den vorhergehenden ableiten liefs, und die Identität  $0=0$ .

Die erhaltenen vier Gränzgleichungen (35) und (36) sind aber auch für die Berechnung gerade hinreichend. Die Elasticitätslehre giebt dagegen sechs Gränzbedingungen, weshalb sie uns auch nöthigt die Bildung longitudinaler Schwingungen bei jeder Brechung anzunehmen.

Es ist früher erwähnt, daß die Voraussetzungen, die ich in Pogg. Ann. Bd. 111 der Berechnung der Beugung



des Lichtes zum Grunde gelegt habe, sich aus unseren ersten Voraussetzungen (1) und (2) ableiten lassen. Dieses ist nämlich durch die hier angewendete Methode möglich, indem ich die Gleichungen (1) mit  $dx$  und  $dx dx$  multiplicire, und einfach und doppelt von  $x=0$  bis  $x=s$  integrire. Die so gewonnenen sechs Gleichungen drücken aus, daß die Componenten der Schwingungen und die Differentialcoefficienten derselben in Bezug auf  $x$  auf beiden Seiten der Ebene  $x=0$  gleich sind.

## 2.

Integration der Differentialgleichungen: doppelte Brechung und Farbenzerstreuung.

In den Differentialgleichungen (A), die die Gesetze für die Bewegung des Lichtes in heterogenen Körpern ausdrücken, ohne doch einen bestimmten Begriff über die Natur der Schwingungen vorauszusetzen, kommt nur eine Function, nämlich  $\omega$ , vor, die von der Heterogenität unmittelbar abhängt und deshalb eine beliebige Function von  $x, y, z$  seyn kann. Eine solche Function kann bekanntlich, nach dem Theorem von Fourier, allgemein dargestellt werden durch die Gleichung

$$\frac{1}{\omega^2} = \frac{1}{\Omega^2} [1 + \sum \varepsilon_p \cos \varrho_p] \quad (1)$$

indem

$$\varrho_p = \frac{a_p x + b_p y + c_p z + d_p}{d_p}, \quad a_p^2 + b_p^2 + c_p^2 = 1.$$

Die hier eingehenden Coefficienten  $\Omega, \varepsilon_p$ , usw., sind constant und  $\sum$  bezeichnet die Summe für alle Indices  $p$ .

In dieser Weise ausgedrückt ist die Function  $\omega$  oder  $\frac{1}{\omega^2}$  in ihrer vollen Allgemeinheit gehalten; allein, wenn man eine solche Allgemeinheit, die jedes beliebige Conglomerat durchsichtiger Körper umfaßt, festhalten will, so wird offenbar das Integral nur ein verworrenes Gemisch von Lichtbewegungen herstellen können. Ohne die Form der Gleichung (1) zu ändern, werden wir daher eine wesentliche



Einschränkung machen, indem wir die Größen  $d_p$  als sehr *klein* betrachten werden. Unter dieser Voraussetzung wird die Formel eine Periodicität und eine solche Regelmäßigkeit ausdrücken, daß sich dasselbe in den verschiedenen Punkten des Körpers schnell wiederholt.

Es wird also eine erste Approximation herbeiführen, die Größen  $\alpha_p$  als *verschwindend klein* anzunehmen; dieser Fall wird mit einer vollkommenen Homogenität keineswegs identisch werden, sondern führt uns, wie wir ersehen werden, gerade zu der doppelten Brechung.

Die Componenten  $\bar{\xi}$ ,  $\bar{\eta}$ ,  $\bar{\zeta}$  lassen sich durch eine Reihe von der folgenden Form ausdrücken:

$$\bar{\xi} = \bar{\xi}_0 C + \sum \bar{\xi}(\pm \varrho_p) C(\pm \varrho_p) + \sum \sum \bar{\xi}(\pm \varrho_p, \pm \varrho_q) C(\pm \varrho_p, \pm \varrho_q) + \dots \quad (2)$$

Es bezeichnen hier  $\bar{\xi}_0$ ,  $\bar{\xi}(\pm \varrho_p)$  usw. constante Coefficienten der variablen Größen  $C$ ,  $C(\pm \varrho_p)$  usw., indem zur Abkürzung gesetzt ist

$$\cos(kt - lx - my - nz) = C$$

$$\cos(kt - lx - my - nz + \varrho_p) = C(+\varrho_p)$$

usw. Das doppelte Vorzeichen bezeichnet die Summe der beiden Ausdrücke,  $\sum$  und  $\sum \sum$  sind endlich die Summe und die Doppelsumme für alle Indices  $p$  und  $q$ , die beide dieselben Werthe durchlaufen, wie Index  $p$  in der Gleichung (1).

In der Doppelsumme, so wie in den folgenden Gliedern müssen die Glieder ausgeschlossen gedacht werden, die schon in den vorhergehenden Gliedern enthalten sind, so wird z. B. das Glied  $\bar{\xi}(\varrho_p - \varrho_q) C(\varrho_p - \varrho_q)$  für  $q=p$  ausgeschlossen.

Es versteht sich, daß zwei Größen  $\varrho_p$  und  $\varrho_q$ , wenn  $p$  und  $q$  verschieden sind, in der Weise verschieden angenommen werden können, daß ihre Summe oder Differenz nicht constant werden können. Dagegen läßt sich denken, daß 3, 4... der Größen  $\varrho_p$  durch Addition oder Subtraction constante Werthe geben können. Diesen Fall werden



wir indessen erst im folgenden Abschnitte in Betracht nehmen.

Analog der Gleichung (2) erhält man zwei Entwicklungen für  $\bar{\eta}$  und  $\bar{\zeta}$  durch Vertauschung des Buchstaben  $\xi$  mit  $\eta$  oder  $\zeta$ .

Aus den Gleichungen (1) und (2) findet sich nun durch Multiplication

$$\begin{aligned} \frac{\Omega^2}{\omega^2} \bar{\xi} &= [\bar{\xi}_0 + \Sigma \frac{\epsilon_r}{2} \bar{\xi}(\pm \varrho_r)] C \\ &+ \Sigma [\bar{\xi}(\pm \varrho_r) + \frac{\epsilon_r}{2} \bar{\xi}_0 + \Sigma \frac{\epsilon_s}{2} \bar{\xi}(\pm \varrho_r \pm \varrho_s)] C(\pm \varrho_r) + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Dieser Werth, nebst den entsprechenden Werthen für  $\frac{\Omega^2}{\omega^2} \bar{\eta}$ ,  $\frac{\Omega^2}{\omega^2} \bar{\zeta}$ , werden rechter Hand der Differentialgleichungen (A) eingesetzt; durch Vergleichung der Coëfficienten von  $C$  findet sich dann aus der ersten Gleichung (A)

$$\begin{aligned} \bar{\xi}_0 + \Sigma \frac{\epsilon_r}{2} \bar{\xi}(\pm \varrho_r) &= \frac{\Omega^2}{k^2} [(l^2 + m^2 + n^2) \bar{\xi}_0 \\ &- l(l\bar{\xi}_0 + m\bar{\eta}_0 + n\bar{\zeta}_0)] \quad (4) \end{aligned}$$

Aus den beiden anderen Gleichungen (A) findet man entsprechende Gleichungen, die auch aus (4) abgeleitet werden können durch Vertauschung von  $\xi$  und  $\eta$ ,  $l$  und  $m$ , oder von  $\xi$  und  $\zeta$ ,  $l$  und  $n$ . Die Ausdrücke rechter Hand dieser drei Gleichungen werden wir durch  $\tilde{\omega}(\bar{\xi}_0)$ ,  $\tilde{\omega}(\bar{\eta}_0)$ ,  $\tilde{\omega}(\bar{\zeta}_0)$  bezeichnen.

Durch Vergleichung der Coëfficienten von  $C(\pm \varrho_r)$ ,  $C(\pm \varrho_r \pm \varrho_s)$ , usw., kann man ferner mit beliebiger Annäherung die Coëfficienten  $\bar{\xi}(\pm \varrho_r)$ ,  $\bar{\xi}(\pm \varrho_r \pm \varrho_s)$ ,  $\bar{\eta}(\pm \varrho_r)$ , usw. als lineare Functionen von  $\bar{\xi}_0$ ,  $\bar{\eta}_0$ ,  $\bar{\zeta}_0$  ausgedrückt erhalten. Die Gleichung (4) und die zwei mit dieser analogen bekommen also die folgende Gestalt:

$$\left. \begin{aligned} a_{1,1} \bar{\xi}_0 + a_{1,2} \bar{\eta}_0 + a_{1,3} \bar{\zeta}_0 &= \tilde{\omega}(\bar{\xi}_0) \\ a_{2,1} \bar{\xi}_0 + a_{2,2} \bar{\eta}_0 + a_{2,3} \bar{\zeta}_0 &= \tilde{\omega}(\bar{\eta}_0) \\ a_{3,1} \bar{\xi}_0 + a_{3,2} \bar{\eta}_0 + a_{3,3} \bar{\zeta}_0 &= \tilde{\omega}(\bar{\zeta}_0) \end{aligned} \right\} \quad (B)$$



Diese Gleichungen bestimmen den nicht-periodischen Theil der Componenten des Ausschlags und also den wahrnehmbaren Theil der Bewegungen des Lichtes, denn die periodischen Bewegungen heben einander auf, indem sie durch Integration über eine kleine Strecke verschwinden.

Es läßt sich nun beweisen, daß zwischen den Coefficienten  $a$  in den Gleichungen (B) die folgenden drei Relationen stattfinden:

$$a_{1,2} = a_{2,1}, \quad a_{1,3} = a_{3,1}, \quad a_{2,3} = a_{3,2} \quad \dots \quad (5),$$

und daß sie, wenn die Größen  $\alpha_r$  unendlich klein sind, von  $l$ ,  $m$  und  $n$  unabhängig sind, während sie im entgegengesetzten Falle sich nach Potenzen dieser Größen  $l$ ,  $m$ ,  $n$  entwickeln lassen in der Weise, daß sie nur in gerader Anzahl als Factoren vorkommen.

Es sey mir erlaubt den Beweis allein auf den Fall zu beschränken, daß  $\epsilon_r$  kleine Größen sind. Durch Vergleichung der Coefficienten von  $C(\varrho_r)$  findet sich alsdann allein

$$\bar{\xi}(\varrho_r) + \frac{\epsilon_r}{2} \bar{\xi}_0 = \frac{\Omega^2}{k^2} \left\{ (l_r^2 + m_r^2 + n_r^2) \bar{\xi}(\varrho_r) - l_r [l_r \bar{\xi}(\varrho_r) + m_r \bar{\eta}(\varrho_r) + n_r \bar{\zeta}(\varrho_r)] \right\} \quad \dots \quad (6)$$

indem

$$l_r = l + \frac{a_r}{\alpha_r}, \quad m_r = m + \frac{b_r}{\alpha_r}, \quad n_r = n + \frac{c_r}{\alpha_r}$$

gesetzt ist. Die Gleichung wird mit  $l_r$  multiplicirt und zwei mit dieser analoge Gleichungen werden durch Vertauschung von  $\xi$  und  $\eta$ ,  $l$  und  $m$ , oder von  $\xi$  und  $\zeta$ ,  $l$  und  $n$  gebildet. Durch Addition dieser drei so gebildeten Gleichungen erhält man

$$l_r \bar{\xi}(\varrho_r) + m_r \bar{\eta}(\varrho_r) + n_r \bar{\zeta}(\varrho_r) + \frac{\epsilon_r}{2} (l_r \bar{\xi}_0 + m_r \bar{\eta}_0 + n_r \bar{\zeta}_0) = 0.$$

Mit der vorhergehenden Gleichung giebt diese

$$\begin{aligned} & \left( l_r^2 + m_r^2 + n_r^2 - \frac{k^2}{\Omega^2} \right) \bar{\xi}(\varrho_r) \\ & = \frac{\epsilon_r}{2} \left[ \left( \frac{k^2}{\Omega^2} - l_r^2 \right) \bar{\xi}_0 - l_r m_r \bar{\eta}_0 - l_r n_r \bar{\zeta}_0 \right] \quad \dots \quad (7) \end{aligned}$$

wodurch in der Gleichung (4) die Summe  $\sum \frac{\epsilon_r}{2} \bar{\xi}(\pm \varrho_r)$  sich



als lineare Function von  $\bar{\xi}_0, \bar{\eta}_0, \bar{\zeta}_0$  ausdrücken läßt. Der Coëfficient von  $\bar{\eta}_0$  wird z. B.

$$-\Sigma \left(\frac{t_p}{2}\right)^2 \frac{(a_p \pm l a_p)(b_p \pm m a_p)}{(a_p \pm l a_p)^2 + (b_p \pm m a_p)^2 + (c_p \pm n a_p)^2 - \frac{k^2}{\Omega^2} a_p^2},$$

welcher Coëfficient in den Gleichungen (B) durch  $a_{1,2}$  bezeichnet ist. Aus diesem Ausdrucke wird auch  $a_{2,1}$  durch Vertauschung von  $a$  und  $b$ ,  $l$  und  $m$  gebildet werden können; da aber der Ausdruck nicht geändert wird, so hat man

$$a_{1,2} = a_{2,1}.$$

In derselben Weise ergibt sich die Richtigkeit der beiden anderen Gleichungen (5).

Entwickelt man den obigen Ausdruck oder den Werth eines beliebigen anderen Coëfficienten  $a$  nach Potenzen von  $a_p$ , so werden in der Summe die ungeraden Potenzen dieser GröÙe einander aufheben, weshalb auch  $l, m, n$  nur in gerader Anzahl als Factoren vorkommen werden.

Für  $a_p = 0$  ergibt sich

$$a_{1,2} = -\Sigma \left(\frac{t_p}{2}\right)^2 a_p b_p, \quad a_{1,3} = -\Sigma \left(\frac{t_p}{2}\right)^2 a_p c_p,$$

$$a_{2,3} = -\Sigma \left(\frac{t_p}{2}\right)^2 b_p c_p.$$

Da diese GröÙen von  $l, m, n$  unabhängig sind, kann die Richtung der Coordinatenaxen so gewählt werden, daß man erhält

$$a_{1,2} = 0, \quad a_{1,3} = 0, \quad a_{2,3} = 0 \dots \dots (8).$$

Bezeichnen wir ferner die Geschwindigkeit des Lichtes in dem Körper durch  $s$ , die Wellenlänge durch  $\lambda$ , und durch  $u, v, w$  die cos. der Winkel, welche die Normale der Wellenebene mit den Axen macht, so ist

$$\begin{aligned} C &= \cos(kt - lx - my - nz) \\ &= \cos \frac{2\pi}{\lambda} (st - ux - vy - wz), \end{aligned}$$

also

$$s = \frac{k}{\sqrt{l^2 + m^2 + n^2}}, \quad l = \frac{2\pi}{\lambda} u, \quad m = \frac{2\pi}{\lambda} v, \quad n = \frac{2\pi}{\lambda} w.$$



Wird endlich

$$a_{1,1} = \frac{\Omega^2}{a^2}, \quad a_{1,2} = \frac{\Omega^2}{b^2}, \quad a_{1,3} = \frac{\Omega^2}{c^2}$$

gesetzt, so ergibt sich aus den Gleichungen (B)

$$\left. \begin{aligned} \frac{s^2}{a^2} \bar{\xi}_0 &= \bar{\xi}_0 - u(u\bar{\xi}_0 + v\bar{\eta}_0 + w\bar{\zeta}_0) \\ \frac{s^2}{b^2} \bar{\eta}_0 &= \bar{\eta}_0 - v(u\bar{\xi}_0 + v\bar{\eta}_0 + w\bar{\zeta}_0) \\ \frac{s^2}{c^2} \bar{\zeta}_0 &= \bar{\zeta}_0 - w(u\bar{\xi}_0 + v\bar{\eta}_0 + w\bar{\zeta}_0) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Hieraus folgt, daß die Geschwindigkeit  $s$  des Lichtes durch die folgende Gleichung bestimmt ist:

$$\frac{u^2}{a^2 - s^2} + \frac{v^2}{b^2 - s^2} + \frac{w^2}{c^2 - s^2} = 0 \quad (10)$$

Der betrachtete Körper verhält sich also wie ein zweiaxiger Krystall, und *bricht das Licht doppelt* nach den bekannten Gesetzen der Doppelbrechung.

Man wird sich erinnern, daß die Componenten  $\bar{\xi}$ ,  $\bar{\eta}$ ,  $\bar{\zeta}$  nicht identisch sind mit den Componenten  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ , indem wir

$$\bar{\xi} = \frac{1}{\omega^p} \xi, \quad \bar{\eta} = \frac{1}{\omega^p} \eta, \quad \bar{\zeta} = \frac{1}{\omega^p} \zeta$$

gesetzt haben. Wir werden nun besonders zwei Fälle untersuchen, indem wir dem Exponenten  $p$  die zwei Werthe 0 und 2 beilegen. Es wird sich dann zeigen, daß die Resultate in diesen beiden Fällen mit der Erfahrung übereinstimmen, indem der nicht-periodische Theil des Schwingungsschlages in beiden Fällen in derselben Ebene durch die Normale der Wellenebene liegen. Es sey diese Ebene durch die Gleichung

$$Ax + By + Cz = D$$

bestimmt. Da sie durch die Normale der Wellenebene und den nicht-periodischen Theil des Schwingungsausschlages gelegt ist, so hat man

$$Au + Bv + Cw = 0$$

und für  $p = 0$

$$A\bar{\xi}_0 + B\bar{\eta}_0 + C\bar{\zeta}_0 = 0.$$



Für  $p = 2$  wird

$$\xi = \frac{1}{\omega_1} \bar{\xi} = \frac{1}{\Omega^2} [\bar{\xi}_0 + \Sigma \frac{c^2}{2} \bar{\xi} (\pm e_r)] C + \dots$$

Wenn also der nicht-periodische Theil der Componente des Schwingungsausschlages hier durch  $\xi_0 C$  bezeichnet wird, so hat man nach (4)

$$\xi_0 = \frac{1}{s^2} [\bar{\xi}_0 - u(u\bar{\xi}_0 + v\bar{\eta}_0 + w\bar{\zeta}_0)].$$

Wird diese Gleichung mit  $A$  multiplicirt und werden die analogen Gleichungen durch Vertauschung von  $\xi, A, u$  mit  $\eta, B, v$  oder mit  $\zeta, C, w$  gebildet, so ergibt sich durch Addition dieser drei Gleichungen

$$A\xi_0 + B\eta_0 + C\zeta_0 = 0.$$

Also liegt auch dieser Ausschlag in der Ebene  $D$ , was bewiesen werden sollte.

Es wird daher keinen wesentlichen Unterschied machen, ob wir  $p = 0$  oder  $p = 2$  annehmen, indem die Polarisationssebene in beiden Fällen dieselbe wird. Im ersten Falle sind die Componenten des Ausschlages durch (9) bestimmt, die Schwingungen liegen alsdann nicht in der Wellenebene; dagegen wird man leicht finden können, daß sie senkrecht gegen den *Lichtstrahl* sind, welcher in den doppeltbrechenden Körpern bekanntlich von der Normale der Wellenebene verschieden ist. Im anderen Falle aber,  $p = 2$ , hat man

$$\xi_0 = \frac{1}{a^2} \bar{\xi}_0 = \frac{1}{s^2} [\bar{\xi}_0 - u(u\bar{\xi}_0 + v\bar{\eta}_0 + w\bar{\zeta}_0)],$$

welche Gleichung in Verbindung mit den analogen für  $\eta_0$  und  $\zeta_0$  giebt

$$\frac{a^2 - s^2}{u} \xi_0 = \frac{b^2 - s^2}{v} \eta_0 = \frac{c^2 - s^2}{w} \zeta_0 = a^2 u \xi_0 + b^2 v \eta_0 + c^2 w \zeta_0 \quad (11)$$

Da man ferner  $u\xi_0 + v\eta_0 + w\zeta_0 = 0$  findet, so liegen die Schwingungen in der Wellenebene, und das Resultat ist jetzt auch in Bezug auf die Richtung der Schwingungen in vollkommener Uebereinstimmung mit der gewöhnlichen Theorie. Sowohl also wenn  $p = 0$  als wenn  $p = 2$  an-



genommen wird, wird die Ebene, welche durch den Aus-  
schlag und die Normale der Wellenebene gelegt wird, wie  
nach der gewöhnlichen Theorie, mit der Ebene durch die  
Normale der Wellenebene und den entsprechenden Licht-  
strahl zusammenfallen.

Um zur Theorie der *Farbenzerstreuung* zu gelangen,  
brauchen wir nur einen Schritt weiter zu thun, indem wir  
auch auf die höheren Potenzen von  $\alpha$ , Rücksicht nehmen.  
Wie früher erwähnt, lassen sich die Coëfficienten  $a$  in den  
Gleichungen (B) nach Potenzen von  $l, m, n$  entwickeln, in  
der Weise, daß diese als Factoren nur in gerader Anzahl  
vorkommen, also auch nach Potenzen von  $\frac{1}{\lambda^2}$ , indem die  
oben angegebenen Werthe von  $l, m, n$  eingesetzt werden.  
Es liegt gerade darin das Gesetz der Farbenzerstreuung des  
Lichtes in dem Umfange, wie wir dasselbe kennen; die  
Rechnung in voller Allgemeinheit auszuführen, hat keine  
Schwierigkeiten, ist aber, wie ich glaube, ohne prakti-  
sches Interesse. Ist der Körper unkrystallinisch, zeichnet  
sich also keine Richtung gegen eine andere aus, so wird die  
Geschwindigkeit  $s$  bestimmt durch

$$\frac{\Omega^2}{s^2} = a_{1,1} = a_{2,2} = a_{3,3},$$

wo sich  $a_{1,1}$  nach geraden Potenzen von  $\frac{1}{\lambda}$  entwickeln  
läßt.

Die Farbenzerstreuung zeigt sich nach dieser Theorie  
an die Körper gebunden, wesentlich von ihrer periodi-  
schen Heterogenität abhängig, während nach der Cauchy's-  
chen Theorie die Abwesenheit der Farbenzerstreuung im  
leeren Raume sich nur durch neue Hypothesen erklären  
läßt. Daß man der Annahme einer periodisch wechseln-  
den Dichtigkeit des Aethers in den Körpern, selbst wenn  
die gewöhnlichen Vorstellungen über die Natur der Schwin-  
gungen und des Aethers festgehalten werden, durch die  
Farbenzerstreuung entgegengeführt wird, hat schon Hr. F.  
Eisenlohr (Pogg. Ann. Bd. 109) gezeigt. Daß sich auch  
die doppelte Brechung aus dieser Annahme, die gerade die



allgemeinste ist, ableiten läßt, geht aus der gegenwärtigen Untersuchung hervor.

Die Annahme Fresnel's, daß die doppelte Brechung in der ungleichen Elasticität der verschiedenen Richtungen ihren Grund habe, könnte vielleicht dadurch bestätigt erscheinen, daß unkrystallinische Körper durch Druck doppeltbrechend werden. Es muß aber bemerkt werden, daß auch die Dimensionen des Körpers durch Druck geändert werden und mit diesen müssen sich auch gleichzeitig die Periodicitätsconstanten und die Gleichartigkeit in den verschiedenen Richtungen ändern. Es wird so durch einen verticalen Druck die verticale Dimension verkleinert, wodurch alle die kleinen, unordentlich gelagerten Schichten, aus welchen der Körper besteht, horizontaler werden; der Körper wird sich dann wie ein doppeltbrechender Krystall mit einer verticalen optischen Axe verhalten müssen.

### 3.

Integration der Differentialgleichungen: Circulare Polarisation.

Wir sind in der vorhergehenden Berechnung nur auf geradlinige Schwingungen gerathen, und wir würden bei fortgesetzter Annäherung keine andere ableiten können. Allein, wie schon erwähnt ist, setzt die Berechnung voraus, daß 3, 4 ... der Größen  $\rho$ , durch Addition und Subtraction keine constanten Werthe erlangen können. Diese Möglichkeit muß indessen, als der allgemeinere Fall, auch nothwendigerweise in Betracht genommen werden, und es wird sich dann ergeben, daß die so erweiterten Formeln auch elliptische, von den ungeraden Potenzen der kleinen Größen  $\alpha$ , abhängige Schwingungen enthalten werden.

Behalten wir die früheren Bezeichnungen und setzen wir ferner

$$S = \sin(kt - lx - my - nz),$$

$$S(\rho) = \sin(kt - lx - my - nz + \rho),$$

so wird der Ausdruck (2) in den folgenden allgemeineren übergehen:



$$\begin{aligned}\bar{\xi} &= \bar{\xi}_0 C + \Sigma \bar{\xi} (\pm \rho_r) C (\pm \rho_r) + \dots \\ &+ \bar{\xi}_0' S + \Sigma \bar{\xi} (\pm \rho_r) S (\pm \rho_r) + \dots \quad (12)\end{aligned}$$

wo die Coëfficienten der  $S$ ,  $S(\pm \rho_r) \dots$  durch Marken bezeichnet sind. Die Componenten  $\bar{\eta}$  und  $\bar{\xi}$  seien in analoger Weise bestimmt.

Es läßt sich nun beweisen, daß man statt der Gleichungen (B) die folgenden erhalten wird:

$$\left. \begin{aligned}a_{1,1} \bar{\xi}_0 + a_{1,2} \bar{\eta} + a_{1,3} \bar{\xi}_0 + b_{1,1} \bar{\xi}_0' + b_{1,2} \bar{\eta}_0' \\ + b_{1,3} \bar{\xi}_0' = \varpi(\bar{\xi}_0) \\ a_{2,1} \bar{\xi}_0 + a_{2,2} \bar{\eta} + a_{2,3} \bar{\xi}_0 + b_{2,1} \bar{\xi}_0' + b_{2,2} \bar{\eta}_0' \\ + b_{2,3} \bar{\xi}_0' = \varpi(\bar{\eta}_0) \\ a_{3,1} \bar{\xi}_0 + a_{3,2} \bar{\eta} + a_{3,3} \bar{\xi}_0 + b_{3,1} \bar{\xi}_0' + b_{3,2} \bar{\eta}_0' \\ + b_{3,3} \bar{\xi}_0' = \varpi(\bar{\xi}_0)\end{aligned} \right\} \quad (C)$$

Diesen drei Gleichungen schliessen sich noch drei andere an, die aus jenen dadurch gebildet werden, daß  $\bar{\xi}'_0$ ,  $\bar{\eta}'_0$ ,  $\bar{\xi}_0$  statt  $\bar{\xi}_0$ ,  $\bar{\eta}_0$ ,  $\bar{\xi}_0$  und  $-\bar{\xi}_0$ ,  $-\bar{\eta}_0$ ,  $-\bar{\xi}_0$  statt  $\bar{\xi}'_0$ ,  $\bar{\eta}'_0$ ,  $\bar{\xi}_0$  eingesetzt werden. Wenn nämlich die Gleichung (12) in Bezug auf  $kt$  differentiirt wird, so wird  $C$  in  $-S$  und  $S$  in  $C$  übergehen, was dasselbe ist, als wenn man auf der rechten Seite alle  $\xi$  in  $\xi'$  und alle  $\xi'$  in  $-\xi$  verändert hätte.

Allein, wenn  $\bar{\xi}$ ,  $\bar{\eta}$ ,  $\bar{\xi}$  die Differentialgleichungen (A) befriedigen, so werden die Differentialcoëfficienten derselben in Bezug auf  $kt$  es auch thun, und also wird es immer erlaubt seyn in den abgeleiteten Gleichungen die angezeigte Aenderung zu machen.

Es läßt sich ferner beweisen, daß, während die früheren Relationen (5) zwischen den Coëfficienten  $a$  noch stattfinden, dagegen die Coëfficienten  $b$  allgemein die Gleichung

$$b_{r,1} = -p_{r,1} \dots \dots \dots (13)$$

befriedigen werden, oder



$$b_{1,2} = -b_{2,1}, \quad b_{1,3} = +b_{3,1}, \quad b_{2,3} = +b_{3,2} \\ b_{1,1} = 0, \quad b_{2,2} = 0, \quad b_{3,3} = 0.$$

In diese Coëfficienten werden nur ungerade Potenzen von  $\alpha_p$  eingehen. Sie sind also klein in Vergleich mit den Coëfficienten  $a$ , und werden bei der ersten Annäherung ( $\alpha_p = 0$ ) verschwinden, weshalb die Resultate des vorigen Abschnittes auch bei unserer gegenwärtigen Voraussetzung bei der ersten Annäherung ungeändert bleiben.

Ich habe die Berechnung für die zwei Fälle durchgeführt, daß drei oder vier der Gröfsen  $\varrho_p$  eine constante Summe geben; den letzteren Fall habe ich jedoch nur unter der Voraussetzung behandelt, daß die Gröfsen  $\varepsilon_p$  sehr klein seyen. Da aber die schon angegebenen Resultate immer dieselben werden, so erlaube ich mir, den Beweis auf den folgenden Fall zu beschränken:

$$\varrho_1 + \varrho_2 + \varrho_3 = A \quad \dots \quad (14),$$

wo  $A$  eine Constante ist. Außerdem wird angenommen, daß sowohl  $\varepsilon_p$  als  $\alpha_p$  kleine Gröfsen seyen.

Während die Gleichung (4) noch gültig bleibt, wird dagegen in der Gleichung (6) jetzt eine Aenderung eintreten, wenn der Index  $p$  einen der Werthe 1, 2, 3 hat. Suchen wir nämlich in den Differentialgleichungen (A) den Coëfficienten von  $C(\varrho_1)$ , so finden wir, für  $p = 1$ , linker Hand der Gleichung (6)

$$\bar{\xi}(\varrho_1) + \frac{\varepsilon_1}{2} \bar{\xi}_0 + \left[ \frac{\varepsilon_2}{2} \bar{\xi}(-\varrho_3) + \frac{\varepsilon_3}{2} \bar{\xi}(-\varrho_1) \right] \cos A \\ - \left[ \frac{\varepsilon_2}{2} \bar{\xi}'(-\varrho_3) + \frac{\varepsilon_3}{2} \bar{\xi}'(-\varrho_2) \right] \sin A \quad \dots \quad (15)$$

Wird keine Rücksicht auf zweite und höhere Potenzen von  $\alpha_p$  genommen, so ergibt sich für alle Werthe von  $p$  aus der Gleichung (6)

$$\frac{\bar{\xi}(\varrho_p)}{l_p} = \frac{\bar{\eta}(\varrho_p)}{m_p} = \frac{\bar{\zeta}(\varrho_p)}{n_p} = \frac{r(\varrho_p)}{\sqrt{l_p^2 + m_p^2 + n_p^2}} \quad \dots \quad (16)$$

In diese Gleichungen werden wir ferner die Bezeichnungen



$$l_p^- = l - \frac{a_p}{\alpha_p}, \quad m_p^- = m - \frac{b_p}{\alpha_p}, \quad n_p^- = n - \frac{c_p}{\alpha_p}$$

eingeführen, die an die Stelle von  $l_p$ ,  $m_p$ ,  $n_p$  treten, wenn  $\pm \varrho_p$  für  $\varrho_p$  eingesetzt wird. In analoger Weise wird  $r'(\varrho_p)$  durch  $\bar{r}'(\varrho_p)$  usw. ausgedrückt.

Wird nun die Gleichung (15) mit  $l$  multiplicirt, und werden die analogen Ausdrücke durch Aenderung von  $\xi$  und  $l$  in  $\eta$  und  $m$ , oder in  $\zeta$  und  $n$  verändert, so wird nach (6) die Summe dieser drei Ausdrücke gleich Null werden, und setzen wir zur Abkürzung

$$\frac{l_p}{\sqrt{l_p^2 + m_p^2 + n_p^2}} = u_p, \quad \frac{m_p}{\sqrt{l_p^2 + m_p^2 + n_p^2}} = v_p, \quad \frac{n_p}{\sqrt{l_p^2 + m_p^2 + n_p^2}} = w_p,$$

$$u_p u_q + v_p v_q + w_p w_q = \theta_{p,q} = \theta_{q,p},$$

$$u_p \bar{\xi}_0 + v_p \eta_0 + w_p \bar{\zeta}_0 = E_p, \quad u_p \bar{\xi}_0' + v_p \eta_0' + w_p \bar{\zeta}_0' = E_p',$$

so erhalten wir

$$r(\varrho_1) + \frac{\varepsilon_1}{2} E_1 + \frac{\varepsilon_2}{2} \theta_{1,2} \left[ r(-\varrho_2) \cos A - r'(-\varrho_2) \sin A \right] \\ + \frac{\varepsilon_3}{2} \theta_{1,3} \left[ r(-\varrho_3) \cos A - r'(-\varrho_3) \sin A \right] = 0.$$

In diese Gleichung werden die angenäherten Werthe von  $r(-\varrho_2)$ ,  $r'(-\varrho_2)$ ,  $r(-\varrho_3)$ ,  $r'(-\varrho_3)$ , die durch Vertauschung der Indices aus derselben Gleichung gefunden werden, eingesetzt, nämlich  $r(-\varrho_1) = -\frac{\varepsilon_1}{2} E_2$ , usw. Durch diese Substitution geht die Gleichung in die folgende über:

$$r(\varrho_1) = -\frac{\varepsilon_1}{2} E_1 + \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3}{4} \theta_{1,3} (E_3 \cos A - E_3' \sin A) \\ + \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3}{4} \theta_{1,2} (E_2 \cos A - E_2' \sin A)$$

Wird in dieser Gleichung  $-\varrho_1$  für  $\varrho_1$  eingesetzt, so bekommen  $\varrho_2$  und  $\varrho_3$ , und außerdem noch nach (14)  $A$ , das entgegengesetzte Vorzeichen,  $E_1$  wird ferner in  $E_1$ ,  $\theta_{1,3}$  in  $\theta_{1,3}$  übergehen usw. Durch Vertauschung der Indices werden ferner analoge Ausdrücke für  $r(\varrho_2)$ ,  $r(-\varrho_2)$ ,  $r(\varrho_3)$ ,  $r(-\varrho_3)$  abgeleitet.

Suchen wir nun den Werth von

$$\sum \frac{\varepsilon_p}{2} \bar{\xi}(\pm \varrho_p) = \sum \frac{\varepsilon_p}{2} [u_p r(\varrho_p) + \bar{u}_p r(-\varrho_p)],$$



um denselben in die Gleichung (4) einzusetzen, so wird die Rechnung, wenn  $p$  von 1, 2, 3 verschieden ist, mit der früheren übereinstimmen, wogegen die Summe der sechs diesen Indices entsprechenden Glieder für sich gesucht werden muß.

In diese Summe geht z. B. als Coëfficient von  $\eta_1$  folgender Ausdruck ein:

$$S v_1 \left[ -\frac{\varepsilon_1^3}{4} u_1 + \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}{8} (u_2 \theta_{2,1} + u_3 \theta_{3,1}) \cos \Delta \right] \\ + S v_1 \left[ -\frac{\varepsilon_1^2}{4} u_1 + \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}{8} (u_2 \theta_{2,1} + u_3 \theta_{3,1}) \cos \Delta \right],$$

wo  $S$  die Summe des nachfolgenden Ausdruckes mit zwei anderen bedeutet, die aus jenem dadurch gebildet sind, daß 1 mit 2 und mit 3 vertauscht wird. Da diese Summe durch Vertauschung von  $u$  und  $v$  oder  $l$  und  $m$  nicht geändert wird, schließen wir, wie früher, daß man  $a_{1,2} = a_{2,1}$  haben wird. Analog mit dieser Gleichung wird sich auch  $a_{1,3} = a_{3,1}$  und  $a_{2,3} = a_{3,2}$  ergeben. Ferner findet sich leicht, daß in den Coëfficienten  $a$  die ungeraden Potenzen von  $\alpha_p$  verschwinden.

Der Coëfficient von  $\bar{\xi}_0'$  ist

$$S \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}{8} [u_1 (u_2 \theta_{2,1} + u_3 \theta_{3,1}) - u_1 (u_2 \theta_{2,1} + u_3 \theta_{3,1})] \sin \Delta.$$

Diese Summe ist aber gleich Null, also  $b_{1,1} = 0$ , und in analoger Weise  $b_{2,2} = 0$ ,  $b_{3,3} = 0$ .

Der Coëfficient von  $\bar{\eta}_0'$  ist endlich

$$S \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}{8} [v_1 (u_2 \theta_{2,1} + u_3 \theta_{3,1}) - v_1 (u_2 \theta_{2,1} + u_3 \theta_{3,1})] \sin \Delta.$$

Werden hier  $u$  und  $v$  oder  $l$  und  $m$  vertauscht, so erhält man denselben Werth mit *entgegengesetztem* Vorzeichen, also ist  $b_{1,2} = -b_{2,1}$ , und in analoger Weise  $b_{1,3} = -b_{3,1}$ ,  $b_{2,3} = -b_{3,2}$ . Man sieht ferner leicht ein, daß die Coëfficienten  $b$  nur ungerade Potenzen von  $\alpha_p$  enthalten werden.

Aus den Gleichungen (C) und den gefundenen Relationen zwischen den Coëfficienten wird man nun sogleich,



mit einiger Kenntniss von der Theorie der circularen Polarisation, ersehen können, dass diese Theorie in denselben vollständig enthalten ist. Ich erlaube mir indessen, dasselbe in wenigen Zügen näher anzuzeigen.

Wir können, wie früher, die Richtung der Coordinatenachsen so wählen, dass die Gleichungen

$$a_{1,2} = 0, \quad a_{1,3} = 0, \quad a_{2,3} = 0$$

befriedigt werden. Ferner wird gesetzt

$$a_{1,1} = \frac{\Omega^2}{a^2}, \quad a_{2,2} = \frac{\Omega^2}{b^2}, \quad a_{3,3} = \frac{\Omega^2}{c^2}, \\ b_{2,3} = \Omega^2 d, \quad b_{3,1} = \Omega^2 e, \quad b_{1,2} = \Omega^2 f.$$

Die Werthe der rechten Seite der Gleichungen (C) sind

$$w(\bar{\xi}_0) = \frac{\Omega^2}{s^2} [\bar{\xi}_0 - u(u\bar{\xi}_0 + v\bar{\eta}_0 + w\bar{\zeta}_0)],$$

usw. Nachdem diese Werthe auf die linke Seite übergeführt sind, wird gesetzt

$$\frac{1}{a^2} - \frac{1-u^2}{s^2} = c_{1,1}, \quad \frac{1}{b^2} - \frac{1-v^2}{s^2} = c_{2,2}, \quad \frac{1}{c^2} - \frac{1-w^2}{s^2} = c_{3,3}, \\ \frac{vw}{s^2} = c_{2,3} = c_{3,2}, \quad \frac{uw}{s^2} = c_{1,3} = c_{3,1}, \quad \frac{uv}{s^2} = c_{1,2} = c_{2,1},$$

Den so gebildeten drei Gleichungen werden drei andere analoge hinzugefügt, die aus jenen durch Aenderung von  $\bar{\xi}_0, \bar{\eta}_0, \bar{\zeta}_0$  in  $\bar{\xi}'_0, \bar{\eta}'_0, \bar{\zeta}'_0$ , und von  $\bar{\xi}'_0, \bar{\eta}'_0, \bar{\zeta}'_0$  in  $-\bar{\xi}_0, -\bar{\eta}_0, -\bar{\zeta}_0$  abgeleitet werden. Die sechs Componenten sind durch diese sechs Gleichungen bestimmt, und die Geschwindigkeit  $s$  ergibt sich aus der Determinante

$$\left. \begin{array}{cccccc} 0 & f & -e & c_{1,1} & c_{1,2} & c_{1,3} \\ -f & 0 & d & c_{2,1} & c_{2,2} & c_{2,3} \\ e & -d & 0 & c_{3,1} & c_{3,2} & c_{3,3} \\ -c_{1,1} & -c_{1,2} & -c_{1,3} & 0 & f & -e \\ -c_{2,1} & -c_{2,2} & -c_{2,3} & -f & 0 & d \\ -c_{3,1} & -c_{3,2} & -c_{3,3} & e & -d & 0 \end{array} \right\} = 0 \quad . \quad (18)$$

Diese Determinante ist eine links symmetrische und wird daher gleich  $H^2$  gesetzt werden können. Wird nun



$H$  nach der bekannten Methode bestimmt, so ergibt sich aus der Gleichung  $H=0$

$$c_{1,1} c_{2,2} c_{3,3} + 2 c_{2,3} c_{3,1} c_{1,2} - c_{1,1} c_{2,3}^2 - c_{2,2} c_{3,1}^2 - c_{3,3} c_{1,2}^2 \\ = c_{1,1} d^2 + c_{2,2} e^2 + c_{3,3} f^2 + 2 c_{2,3} e f + 2 c_{3,1} f d + 2 c_{1,2} d e \quad (19)$$

Wenn  $d$ ,  $e$  und  $f$  gleich Null sind, so ergibt sich hieraus derselbe Ausdruck für  $s$  (10), wie früher gefunden ist. Im Allgemeinen sind indessen diese Größen klein, von derselben Ordnung wie  $\alpha_p$ ; die rechte Seite von (19), die wir durch  $q^2$  bezeichnen werden, ist daher eine kleine Größe zweiter Ordnung, und der früher gefundene Werth von  $s$  wird im Allgemeinen sich nach Potenzen von  $q^2$  entwickeln lassen und deshalb nur einen *unmerklichen* Zuwachs bekommen. Dieses wird aber nicht länger möglich, wenn die linke Seite von (19) *quadratisch* wird oder von einem Quadrate sehr wenig abweicht, denn in diesem Falle wird man die Wurzel auf beiden Seiten nehmen und  $s$  nach Potenzen von  $\pm q$  entwickeln können. Dieser Fall tritt ein, wenn  $v=0$  gesetzt wird, indem  $a > b > c$  oder  $a < b < c$  angenommen wird. Alsdann wird die linke Seite der Gleichung (19)

$$\left( \frac{1}{b^2} - \frac{1}{s^2} \right) \left[ \frac{1}{a^2 c^2} - \frac{1}{s^2} \left( \frac{u^2}{a^2} + \frac{w^2}{c^2} \right) \right],$$

welcher Ausdruck für

$$u^2 = \frac{a^2 - b^2}{a^2 - c^2}, \quad w^2 = \frac{b^2 - c^2}{a^2 - c^2},$$

dem Quadrate von  $\frac{b}{ac} \left( \frac{1}{b^2} - \frac{1}{s^2} \right)$  gleich wird.

Wenn rechter Hand der Gleichung (19) der angenäherte Werth von  $s$ , nämlich  $s=b$ , eingesetzt wird, so ergibt sich

$$\frac{1}{b^3} - \frac{1}{s^3} = \pm \left( \frac{c^3}{b^2} \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{a^2 - c^2}} d + \frac{a^2}{b^3} \sqrt{\frac{b^2 - c^2}{a^2 - c^2}} f \right). \quad (20)$$

Die Geschwindigkeit  $s$  erhält also zwei merklich verschiedene Werthe in dem Falle, daß die Normale der Wellenebene mit der optischen Axe des Krystalls zusammenfällt, denn die angenommenen Werthe von  $u$ ,  $v$ ,  $w$  sind



gerade diejenigen der Cosinusse der Winkel, die die optische Axe mit den Coordinatenaxen machen.

Gehen wir nun zur Berechnung des Schwingungsaus-  
schlages über, so muß erinnert werden, daß, wenn in den  
erweiterten Fresnel'schen Formeln nur auf die zwei Werthe  
0 und 2 des Exponenten  $p$  Rücksicht genommen wird,  
es keinen wesentlichen Unterschied machen wird, welchen  
dieser beiden Werthe wir wählen, indem die Polarisations-  
ebene in beiden Fällen dieselbe wird. Da indessen in dem  
einen Falle ( $p=2$ ) die Schwingungen in der Wellenebene  
liegen, so giebt dieser Fall die einfachsten Resultate, und  
wir werden uns daher auf diesen beschränken.

Mit den angenommenen Werthen von  $u$ ,  $v$ ,  $w$  und durch  
Einführung der früher gebrauchten Bezeichnungen  $\xi_0$ ,  $\eta_0$ ,  $\zeta_0$   
ergiebt sich aus den Gleichungen (C)

$$\left. \begin{aligned} \xi_0 &= \frac{1}{a^2} \bar{\xi}_0 + f \bar{\eta}_0' - e \bar{\zeta}_0' = \frac{w}{s^2} (w \bar{\xi}_0 - u \bar{\zeta}_0) \\ \eta_0 &= \frac{1}{b^2} \bar{\eta}_0 - f \bar{\xi}_0' + d \bar{\zeta}_0' = \frac{1}{s^2} \bar{\eta}_0 \\ \zeta_0 &= \frac{1}{c^2} \bar{\zeta}_0 + e \bar{\xi}_0' - d \bar{\eta}_0' = -\frac{u}{s^2} (w \bar{\xi}_0 - u \bar{\zeta}_0) \end{aligned} \right\} . \quad (21)$$

denen sich analoge Gleichungen noch anschließen, die aus  
jenen durch Aenderung der nicht markirten Componenten  
in markirte und durch Aenderung der markirten Compo-  
nenten in nicht markirte mit entgegengesetzten Vorzeichen  
gebildet werden.

Da  $d$ ,  $e$  und  $f$  kleine Größen sind, so können in die  
Gleichungen (21) für  $\bar{\xi}_0'$ ,  $\bar{\eta}_0'$ ,  $\bar{\zeta}_0'$  ihre angenäherten Werthe  
eingesetzt werden, nämlich  $\bar{\xi}_0' = a^2 \xi_0'$ ,  $\bar{\eta}_0' = b^2 \eta_0'$ ,  $\bar{\zeta}_0' = c^2 \zeta_0'$ ,  
wodurch die folgenden Gleichungen erhalten werden

$$\begin{aligned} \frac{s^2}{w} \xi_0 &= -\frac{s^2}{u} \zeta_0 = w a^2 (\xi_0 - f b^2 \eta_0' + e c^2 \zeta_0') \\ &\quad - u c^2 (\zeta_0 - e a^2 \xi_0' + d b^2 \eta_0') \left( \frac{1}{b^2} - \frac{1}{s^2} \right) \eta_0 \\ &= -\frac{c^2}{b^2} d \zeta_0' + \frac{a^2}{b^2} f \xi_0'. \end{aligned}$$



Außerdem ergeben sich noch drei andere in der angezeigten Weise analoge Gleichungen.

Alle diese Gleichungen werden durch die folgenden Werthe befriedigt

$$\left. \begin{aligned} \xi_0 &= 0, & \eta_0 &= A, & \zeta_0 &= 0 \\ \xi_0' &= \pm w A, & \eta_0' &= 0, & \zeta_0' &= \mp u A \end{aligned} \right\} \dots (22)$$

indem diese Werthe entweder zu Identitäten oder zu der Gleichung (20) zurückführen, alles unter der Voraussetzung, daß  $d$ ,  $e$ ,  $f$  als kleine Größen betrachtet werden.

Bezeichnet  $r$  den Weg, den die ebene Welle in dem Krystall zurückgelegt hat, so werden also die Componenten des Schwingungsausschlages, für den Fall  $p=2$ , bestimmt seyn durch die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \pm w A \sin k \left( t - \frac{r}{s} \right) \\ \eta &= A \cos k \left( t - \frac{r}{s} \right) \\ \zeta &= \mp u A \sin k \left( t - \frac{r}{s} \right) \end{aligned} \right\} \dots (23)$$

Der Lichtstrahl theilt sich also in zwei circular polarisirte Strahlen, die sich mit zwei um etwas verschiedenen Geschwindigkeiten fortpflanzen. Diese letzteren leiten sich aus (20) ab, nämlich

$$s_1 = b \left( 1 + \frac{1}{2} u c^2 d + \frac{1}{2} w a^2 f \right), \quad s_2 = b \left( 1 - \frac{1}{2} u c^2 d - \frac{1}{2} w a^2 f \right),$$

indem  $s_1$  dem oberen Vorzeichen in (23),  $s_2$  dem unteren entspricht. Im letzteren Falle ist die circulare Polarisation rechts gedreht, indem  $\frac{d\eta}{dt}$  und  $\frac{\xi}{u}$  alsdann entgegengesetzte Vorzeichen bekommen.

Haben die beiden Strahlen den Weg  $r$  zurückgelegt, so ist die Schwingungsebene um den Winkel

$$\frac{k}{2} \left( \frac{r}{s_1} - \frac{r}{s_2} \right) = -\frac{kr}{2} (u c^2 d + w a^2 f) \dots (24)$$

gedreht. Die Drehung ist also dem zurückgelegten Wege proportional, sie geht rechts, wenn  $d$  und  $f$  negativ sind



Da ferner  $k$  gleich  $s \frac{2\pi}{\lambda}$  ist, so wird die Drehung annäherungsweise mit  $\frac{1}{\lambda^2}$  oder dem Quadrate der Wellenlänge umgekehrt proportional seyn.

Von dem hier behandelten allgemeinen Falle geschieht der Uebergang leicht zu dem besonderen der optisch einaxigen und der isotropen Körper. Die circulare Polarisation hat sich in der That nur in den beiden Fällen gezeigt, allein man darf die Hoffnung nicht aufgeben, dieselbe auch bei zweiaxigen Krystallen zu finden, um so weniger als das circularpolarisirende Vermögen vieler einaxiger Krystalle (chlorsaures Natron, schwefelsaures Strychnin, Zinnober) sogar bis zu der letzten Zeit der Aufmerksamkeit entgangen sind.

In der Natur zeigt sich die circulare Polarisation als der besondere, in der Berechnung dagegen als der allgemeinere Fall. Dieses rührt von der in der Natur durchgehenden Symmetrie her, die mit sich führt, daß die Constanten  $A$  gleich Null werden, wodurch die Größen  $d$ ,  $e$ ,  $f$  verschwinden, und selbst wenn dieses nicht der Fall wäre, würden doch die letzteren Größen bei einer völlig symmetrischen Anordnung aus Gliedern zusammengesetzt seyn, die einander gegenseitig aufheben. Deshalb setzt die circulare Polarisation einen Mangel an Symmetrie voraus, der in der Berechnung der allgemeineren, in der Natur der seltneren Fall ist.

Als Resultat der gegenwärtigen Untersuchung geht hervor, daß man allein durch eine weitere Entwicklung der formellen Seite der Lichtlehre, nämlich der Gesetze der Brechung und Reflexion des Lichtes bei isotropen, durchsichtigen Körpern, ohne zweifelhafte Hypothesen und gerade durch Festhalten der größten Verallgemeinerung, im Stande ist, zu einer vollständigen Theorie der doppelten Brechung, der Farbenzerstreuung und der circularen Polarisation zu gelangen.

Man könnte noch einen Schritt auf dem hier einge-



schlagenen Weg weiter machen und ich werde denselben kürzlich andeuten. Die Geschwindigkeit des Lichtes ist als eine Function von  $x$ ,  $y$  und  $z$  aufgefaßt; sie kann aber noch allgemeiner zugleich als Function von der Zeit  $t$  betrachtet werden, indem es offenbar eine Einschränkung ist, eine ursprüngliche Ruhe den Körpertheilchen beizulegen. Es kann dieß in die Berechnung leicht dadurch eingeführt werden, daß den Größen  $\rho$ , der Werth

$$\frac{k_p t + a_p x + b_p y + c_p z + d_p}{\alpha_p}$$

gegeben wird. Allein, da die Differentialgleichungen (A) nicht unter dieser Voraussetzung gebildet sind, so können sie nicht länger als sichere Grundlage für die Berechnung dienen, und man würde die allgemeiner gültigen Differentialgleichungen auf anderem Wege ableiten müssen.

## VII. Ueber krystallisirtes Silberoxyd und kohlensaures Silberoxyd; von Hermann Vogel.

Bei meinen Versuchen mit kali- oder natronhaltigen ammoniakalischen Silberlösungen bemerkte ich, daß sich bei längerem Stehen derselben an der Luft ein schwarzer ins Violette spielender krystallinischer Niederschlag absetzte.

Ich hielt diesen Niederschlag anfangs für metallisches durch das Licht ausgeschiedenes Silber, bis ich durch nähere Prüfung fand, daß er nicht Silber, sondern krystallisirtes Silberoxyd sey.

Die Silberflüssigkeit, welche ich zur Darstellung dieses Körpers benutzte, stellte ich folgendermaßen dar:

Ich löste einen Gramm salpetersaures Silberoxyd in 15 bis 20 Grm. Wasser, fügte dazu 20 Cubikcentimeter Kalilauge, deren Kaligehalt 1,36 betrug, löste den dadurch erzeugten Niederschlag von Silberoxyd durch Zutropfen von



möglichst wenig Ammoniak wieder auf und verdünnte auf 100 Cubikcentimeter.

Statt des Kalis kann auch eine äquivalente Menge Natron genommen werden. Man kann ferner zuerst Ammoniak im Ueberschuß zur Höllesteinlösung setzen, alsdann das Kali hinzufügen und den so entstandenen Niederschlag wieder durch Zutropfen von Ammoniak lösen<sup>1)</sup>.

Läßt man eine solche Silberflüssigkeit (ich bediene mich dieses Ausdrucks der Kürze halber zur Bezeichnung der eben beschriebenen Lösung) in einer flachen Schale an der Luft verdunsten, so zeigen sich sehr bald auf der Oberfläche zarte violette Körnchen, die sich immer mehr vermehren und endlich eine dicke dunkelviolette Haut bilden, die mit der Zeit zerreißt und zu Boden sinkt.

Nach etwa 14 Tagen (bei kleineren Mengen auch früher) hört die Bildung des dunkel violetten Körpers auf und es zeigen sich auf der Oberfläche gelbe Nadeln, die sich mit der Zeit vermehren und vergrößern. Schliesslich hört auch deren Bildung auf und die Flüssigkeit ist alsdann fast ganz silberfrei.

Bei gehöriger Aufmerksamkeit kann man leicht die dunkle Masse hinwegnehmen, bevor die Bildung der gelben beginnt.

Die dunkelviolette Masse, welche man so erhält ist *krystallisirtes Silberoxyd*, die gelbe Masse *krystallisirtes kohlensaures Silberoxyd*.

#### 1. Krystallisirtes Silberoxyd.

Dafs die dunkle Masse Silberoxyd sey, war leicht nachzuweisen. Wie aus der Bereitungsmethode hervorgeht, konnte sie nichts weiter enthalten, als Silber, Sauerstoff, Kali event. Natron, Ammoniak, Salpetersäure und Wasser. Die Abwesenheit dieser Körper mit Ausnahme der beiden ersten wurde durch qualitative Proben festgestellt. Demnach hatte ich es mit einem Oxyde des Silbers zu thun.

1) Dieser Umstand ist theoretisch wichtig. Ich werde unten darauf zurückkommen.



Das qualitative Verhalten des Körpers gegen Wasser, Säuren usw. sprach für seine Identität mit dem gewöhnlichen Silberoxyd. Die quantitative Probe bestätigte sie.

Ein Theil des Oxyds wurde bei 200° getrocknet, bis das Gewicht constant war, es betrug

0,537 Grm.

Diese Quantität wurde gegläht und erlitt dadurch einen Gewichtsverlust von 0,036 Grm. Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung

Die Theorie verlangt für das AgO

6,704 O

6,9 O

93,329 Ag

93,1 Ag.

Der etwas geringere Gehalt an O rührt von einer Reduction durch das Licht her, die die Probe vor der Analyse erfahren hatte (s. u.).

Eine andere Probe wog bei gewöhnlicher Temp. 0,695, nach mehrstündigem Trocknen

bei 110 bis 120° 0,691, nach mehrstündigem

Erhitzen auf 200° 0,684, endlich nach dem Glühen

0,637.

Der Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 200° rührt von einem entweichenden CO<sub>2</sub> Gehalt her (s. u.). Nimmt man demnach 0,684 als das Gewicht des reinen Oxyds, so ergibt sich in 100 Th.

6,871 O

93,129 Ag.

Dieses krystallisirte Silberoxyd zeigt folgende interessante Eigenschaften:

*Es krystallisirt im regulären System.*

Die Krystallformen dieses Oxyds kann man am schönsten bei der Bildung des Körpers beobachten. Bringt man einige Tropfen der Flüssigkeit auf ein Uhrglas, so bemerkt man binnen wenigen Minuten die Entstehung einer feinen violetten Haut auf der Oberfläche. Betrachtet man alsdann die Flüssigkeit unterm Mikroskop bei 250facher Vergrößerung, so sieht man:

a) Zahlreiche auf der Oberfläche schwimmende Sterne,



die nach und nach an Gröfse zunehmen. Diese Sterne bestehen aus einem gleicharmigen dunklen Kreuz, von dessen Armen senkrecht angesetzte eng aneinander liegende Aeste auslaufen (Fig. 1 Taf. III.) Mit der Zeit werden die Sterne so grofs, dafs man sie mit der Lupe erkennen kann. Sie zeigen alsdann das Ansehen von Octaëdern;

b) an Grunde des Glases zahlreiche aus drei sich rechtwinklich durchschneidenden Armen bestehenden Kreuze, die sich am besten mit dem Axenkreuz des regulären Systems vergleichen lassen. An die Arme dieser Kreuze setzen sich allmählich Leisten rechtwinklich an und bilden so wahre gestrickte Formen (Fig. 2);

c) dreistrahlige Sterne, deren Strahlen sich unter Winkeln von  $120^\circ$  schneiden und allmählich Ansätze parallel den ursprünglichen Strahlen erhalten. In den Ecken dieser dreistrahligen Sterne bemerkt man oft eigenthümliche Ausfüllungen, deren Gestalt aus Fig. 3 zu ersehen ist.

Diese Sterne haben ganz das Ansehen der regelmäfsig-baumförmigen Gestalten von Silber und Kupfer. Die einzelnen Arme sind nicht selten keulenförmig gestaltet und das dicke Ende dem Centrum des Sternes zugekehrt;

d) sechsstrahlige Sterne, welche wie zwei durch einander gewachsene Tetraëder erscheinen, die um den Winkel von  $60^\circ$  gegen einander gedreht sind (Fig. 4). Die einzelnen Tetraëder bestehen aus eng an einander liegenden Leisten, wie es Fig. 4 zeigt. Diese Formen bilden sich namentlich aus sehr ammoniakarmen Flüssigkeiten. Eins der Tetraëder herrscht gewöhnlich vor.

Die unter c) und d) beschriebenen Gestalten sind zum Theil Zwillingsbildungen, zum Theil aber auch Formen der ersten und zweiten Art in der Richtung der rhomboëdrischen Zwischenaxe gesehen.

Dafs diese Gestalten dem regulären Systeme angehören geht aus der nach drei aufeinander senkrechten Richtungen gleichartigen Ausbildung hervor, die namentlich bei den gestrickten Formen sub b) sehr schön bemerkbar ist. Ausserdem sprechen für diese Annahme der ganze Habitus der übrigen Gestalten, die unter c) beschriebenen Zwillingsformen



und endlich der Umstand, daß sie das Licht nicht polarisiren.

Am grössten und schönsten erhält man diese Krystalle beim Verdunsten einer nicht zu ammoniakarmen Flüssigkeit. Mit der Zeit bilden sich so viele, daß sie in einander verwachsen und die regelmässigen Formen nur schwierig erkennen lassen. Sie bilden dann ein Haufwerk zarter, lockerer, metallglänzender, violett bis schwarz gefärbter Blättchen.

Das Silberoxyd wird am Lichte zu Silberoxydul reducirt.

Läßt man die violetten glänzenden Blättchen im Lichte liegen, so werden sie bald dunkler und endlich schwarz. Unter Wasser ist diese Veränderung mit einer Gasentwicklung begleitet. Die Form der Krystalle wird hierbei nicht geändert, wohl aber ihr chemisches Verhalten. Während nämlich frisches Silberoxyd mit Chlorwasserstoffsäure ein weißes oder nur sehr schwach violett gefärbtes Pulver liefert, färben sich die durch das Licht veränderten Krystalle damit intensiv violett und liefern so ein Chlorsilber, das mit dem durchs Licht veränderten Chlorsilber die auffallendste Aehnlichkeit hat und auch dieselben Reactionen zeigt. Es wird von Salpetersäure nicht angegriffen und löst sich in Ammoniak unter Zurücklassung von körnig pulverigem Silber. Hieraus folgt, daß dieses so erzeugte Chlorsilber ebenso gut wie das durchs Licht gebräunte, Silberchlorür enthält, das seinen Ursprung einem Gehalt an Silberoxydul verdankt. Das silberoxydulhaltige Silberoxyd löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure unter Zurücklassung von dunkel gefärbten körnig pulverigem Silber, eine Reaction, die auch das Wöhler'sche Silberoxydul zeigt. Dieser Gehalt an Silberoxydul erklärt den etwas zu geringen Sauerstoffgehalt, den die oben angeführten Analysen, namentlich die erste, ergeben haben.

Das krystallisirte Silberoxyd zieht ebenso wie das gewöhnliche Silberoxyd lebhaft Kohlensäure aus der Luft an und braust alsdann mit Säuren.



Die kohlen säurehaltigen Krystalle zeigen ein matteres Ansehen als die frischen und verlieren ihre Kohlensäure, wie schon H. Rose beim gewöhnlichen Silberoxyd (diese Annalen Bd. 85, S. 316) gefunden hat, beim Erhitzen auf 200° wieder vollständig. In noch höherer Temperatur verlieren sie auch ihren Sauerstoff und das Silber bleibt alsdann in weissen Blättchen von der Form des Silberoxyds zurück.

In Berührung mit der Mutterlauge ändern sich die Krystalle nicht selten unter Anziehung von Kohlensäure in gelbes kohlen saures Silberoxyd um.

Nachdem ich diese Eigenschaften des krystallisirten Silberoxyds festgestellt hatte, untersuchte ich das Verhalten des gewöhnlichen braunen Silberoxyds gegen das Licht und liefs zu diesem Zwecke durch Natronlauge aus Höllesteinlösung gefälltes und wohl ausgewaschenes und getrocknetes Silberoxyd einige Tage im Lichte liegen. Es brauste alsdann mit Chlorwasserstoffsäure und gab damit ein violett gefärbtes Chlorsilber. Demnach verhält sich das gewöhnliche Silberoxyd dem krystallisirten ganz analog.

Mit dem hier beschriebenen krystallisirten Silberoxyd kennt man nun drei Modificationen dieses Körpers:

- 1) braunes unkrystallinisches Oxyd, durch Fällung von Silberoxydsalzlösungen mit Aetzalkalien erhalten;
- 2) schwarzes unkrystallinisches Silberoxyd, durch Kochen von Chlorsilber mit Aetzalkalien erhalten (Gregory, Liebig's Ann. Bd. 46, S. 239);
- 3) violettes krystallisirtes Oxyd, dessen Darstellung oben beschrieben worden ist.

## II. Das kohlen saure Silberoxyd.

Dafs die gelben Nadeln, welche sich nach Abscheidung des schwarzen krystallisirten Silberoxyds bilden, kohlen saures Silberoxyd sind, wies ich durch qualitative und quantitative Proben nach.

Die gelben Nadeln brausten mit Säuren, entwickelten hierbei Kohlensäure, die ich mit Hülfe von Kalkwasser er-



kannte, wurden beim Erhitzen unter Kohlensäureverlust braun, ebenso beim Uebergießen mit Kalilauge und hinterließen beim Glühen metallisches Silber. In Wasser war die gelbe Masse in geringer Menge löslich, in heissem Wasser stärker als in kaltem. Die Abwesenheit von Salpetersäure, Wasser und Ammoniak wurde qualitativ nachgewiesen.

Dann wurde eine bei  $95^{\circ}$  getrocknete Probe, deren Gewicht 0,5795 betrug, geglüht und gewogen. Der Gewichtsverlust betrug 0,1255 oder 21,65 Proc. Das neutrale kohlen saure Silberoxyd erleidet, der Theorie nach, beim Glühen einen Gewichtsverlust von 21,74 Proc.

Demnach ist es ausser Zweifel, dass der gelbe Körper neutrales kohlen saures Silberoxyd ist.

*Dieses kohlen saure Silberoxyd krystallisirt im hexagonalen System.*

Die Krystalle desselben sind aber bei weitem nicht so schön ausgebildet als die oben beschriebenen Silberoxyd-krystalle, so dass es mir erst nach vielen wiederholten Versuchen gelang, Formen zu finden, die eine sichere Deutung zuließen. Die wichtigsten dieser Formen sind folgende:

a) lange, theils einzeln liegende, theils sich regellos durchkreuzende keulenförmige Nadeln, deren stumpferes Ende oft durch zwei Flächen zugeschärft ist, die einen Winkel von  $120^{\circ}$  mit einander bilden (Taf. III Fig. 5).

b) Langgezogene regelmässig sechsseitige Tafeln, oft mit abgestumpften Ecken und zarter Längestreifung, und rhombenförmige Tafeln, deren stumpfer Winkel  $120^{\circ}$  beträgt. Diese Tafeln sind oft in der Richtung ihrer längeren Diagonale aneinandergereiht (Fig. 6b), und zeigen nicht selten gerade Abstumpfungen der Winkel (Fig. 6c).

c) Federförmige Gestalten. Diese erhielt ich bei mehreren Versuchen gross genug, um mit bloßem Auge erkannt werden zu können. Diese federförmigen Gestalten bestehen aus rhomboïdischen Tafeln, deren stumpfer Winkel  $120^{\circ}$  beträgt. Diese Tafeln stoßen mit ihren kurzen Seiten in einer feinen Linie zusammen, welche gleichsam die



Rippe der Feder bildet (Fig. 7 a). Außerdem beobachtete ich auch sich unter Winkel von  $120^\circ$  kreuzende Tafeln (Fig. 7 b). Die spitzen Winkel dieser Tafeln erschienen nicht selten gerade abgestumpft; sie bilden dann ähnliche sechseitige Formen wie die unter b) beschriebenen.

d) Rhomboëder. Diese bilden sich am häufigsten aus der Lösung des reinen Silberoxyds in Ammoniak (s. unten). Sie saßen mit der Enddecke auf dem Glase, auf dem sie sich gebildet hatten, fest. Der Winkel der Rhomboëder kommt, wie man durch Vergleichung mit einem Kalkspathmodell beobachten kann, dem Kalkspathwinkel sehr nahe, was mich aber keinesweges veranlaßt, beide Körper für isomorph zu erklären. Mitunter beobachtete ich auch das erste stumpfere Rhomboëder und regelmäsig-dreieitige Tafeln, die jedenfalls Rhomboëderabschnitte sind (Fig. 8).

Dafs diese Gestalten dem hexagonalen System angehören, geht aus den unter d) beschriebenen Formen unzweideutig hervor. Die unter c) beschriebenen Gestalten könnten als regelmäsig baumförmig des regulären Systems gedeutet werden. Hiergegen spricht aber der Umstand, dafs sie das Licht polarisiren. Zur Beobachtung dieser Gestalten läfst man am besten eine kleine Menge der zur Darstellung angewendeten Flüssigkeit auf einem Uhrglase verdunsten, und betrachtet sie dann unterm Mikroskop bei 250facher Vergrößerung.

Mit blofsem Auge betrachtet erscheinen diese Krystalle als zarte gelbe perlmutterglänzende Blättchen, die mit bläulichem Lichte fluoresciren. Sie behalten jedoch ihre gelbe Farbe nicht lange, sondern färben sich unter dem Einflufs des Lichtes bald grau oder grünlich grau. Diese so am Licht grau gewordenen Krystalle werden mit Chlorwasserstoffsäure violett, ein Beweis, dafs hier durch das Licht ebenfalls eine Reduction zu Silberoxydul stattgefunden hat. Bis zu einer Temperatur von  $130^\circ$  erhitzt bräunen sie sich und nehmen dann ihre gelbe Farbe bei niederer Temperatur nicht wieder an. Beim Erhitzen auf  $200^\circ$  verlieren sie, wie schon H. Rose (a. a. O.) beim gewöhnlichen kohlen-



sauren Silberoxyd gefunden hat, ihre Kohlensäure vollständig. Nachdem ich durch die beschriebenen Versuche die Bildung des krystallisirten Silberoxyds festgestellt hatte, untersuchte ich die Producte der Verdunstung einer ammoniakalischen Lösung von Silberoxyd und salpetersaurem Silberoxyd.

Ich löste gewöhnliches braunes Silberoxyd in einem Ueberschufs von Ammoniak, und liefs diese Lösung an der Luft verdunsten. Es bildeten sich braune, strahlig faserige Massen, die lauter kleine mit einander verwachsene Kegel darstellten, und keine deutlichen Krystallformen erkennen liefsen. Im Grunde des Glases erschienen jedoch die oben unter *b*) beschriebenen gestrickten Formen des Silberoxyds, und am Rande des Glases gelbe Krystalle von kohlensaurem Silberoxyd, in ihren Formen ganz ähnlich den oben beschriebenen. Namentlich bildeten sich hier sehr schöne federförmige Gestalten und Rhomböeder. Die braunen strahlig faserigen Massen ergaben sich bei näherer Prüfung als Silberoxyd. Bei längerem Stehen an der Luft werden sie gelb und verwandeln sich dabei in kohlensaures Silberoxyd.

Faraday giebt an, daß sich beim Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung von Silberoxyd Silberoxydul bilde (*Quart. Journ. of Sc.* IV, 268); die von ihm angegebene Zusammensetzung (108 Ag und 5,40) beweist jedoch, daß hier nicht ein reines Oxydul, sondern ein Gemenge von Oxydul und Oxyd vorliegt, das seinen Oxydulgehalt jedenfalls dem Einflufs des Lichtes verdankt.

Eine ammoniakalische Lösung von 1 Th. salpetersaurem Silberoxyd in 100 Th. Wasser, die möglichst wenig Ammoniak im Ueberschufs enthält, giebt beim Verdunsten auf Uhrgläsern kein Silberoxyd, sondern nur gelbes, krystallisches kohlensaures Silberoxyd von nicht so deutlichen Krystallformen, wie die oben erwähnten Flüssigkeiten.

Es geht aus diesen Untersuchungen hervor, daß Silberoxyd und kohlensaures Silberoxyd aus ammoniakalischen Lösungen unter Umständen ebenso leicht krystallisirt erhal-



ten werden kann, als Chlorsilber. Dafs aus der oben beschriebenen Silberflüssigkeit sich zuerst Silberoxyd, später kohlensaures Silberoxyd absetzt, ist leicht zu erklären. Silberoxyd, Kali und Ammoniak ziehen sämmtlich Kohlensäure aus der Luft an. Das so gebildete kohlensaure Silberoxyd wird aber durch Kali leicht unter Ausscheidung von Silberoxyd zersetzt. So lange demnach freies Kali in der Flüssigkeit vorhanden ist, kann sich kein kohlensaures Silberoxyd, sondern nur Silberoxyd bilden. Sobald aber das Kali mit Kohlensäure gesättigt ist, beginnt die Ausscheidung von kohlensaurem Silberoxyd. Das Kali spielt demnach in diesen Versuchen eine wichtige Rolle; fehlt es in den genannten ammoniakalischen Lösungen, so liefern diese kein, oder doch nur wenig Silberoxyd, sondern fast nur kohlensaures Silberoxyd.

Schließlich will ich noch einem Irrthum entgegenreten.

Man betrachtet den durch Kali in ammoniakalischen Silberoxydsalzlösungen hervorgebrachten Niederschlag gewöhnlich als Knallsilber, und demgemäfs die oben beschriebene, durch Wiederlösung des so erhaltenen Niederschlags in Ammoniak bereitete Silberflüssigkeit als eine Lösung von Knallsilber in Ammoniak. Ich bin jedoch der Meinung, dafs diese Flüssigkeit, wenn sie nach den oben angegebenen Verhältnissen bereitet ist, also einen grossen Kaliüberschufs enthält, nur eine Lösung von Silberoxyd ist. Dafür spricht:

- 1) der Umstand, dafs eine Silberflüssigkeit, die man bereitet indem man *zuerst* Kali, dann Ammoniak zusetzt, bis der durch das Kali erzeugte Niederschlag von Silberoxyd wieder aufgelöst ist, sich der eben beschriebenen völlig analog verhält (s. oben);
  - 2) dafs der Niederschlag, den das Kali in der ammoniakalischen Lösung hervorbringt, nicht explodirt und sich dem Silberoxyd ähnlich verhält;
  - 3) dafs die Lösung beim Verdunsten Silberoxyd absetzt.
- Beim Auflösen von nicht ganz frischem Silberoxyd in Ammoniak bleibt gewöhnlich ein Rückstand, den schon



Gay-Lussac und Fischer (Kastner's Archiv IX S. 357) bemerkt haben). Gay-Lussac hielt diesen Rückstand für Knallsilber. Ein Rückstand der Art, den ich erhielt, hatte eine dunkelgraue Farbe, explodirte nicht, änderte sich auch nicht mit Chlorwasserstoffsäure, wurde durch Drücken mit einem Glasstabe leicht silberweiß und metallglänzend, und löste sich in Salpetersäure. Demnach ist dieser Rückstand weiter nichts als körnig pulveriges Silber, entstanden bei der Zersetzung des im Silberoxyd vorhandenen, durch Einfluß des Lichts gebildeten Silberoxyduls durch Ammoniak.

### VIII. *Vorläufige Bemerkungen über Erscheinungen beim Aufsteigen von Gasblasen in, mit Flüssigkeiten gefüllten, cylindrischen Röhren;*

*von Dr. F. Melde.*

Das Aufsteigen von Gasblasen in mit Flüssigkeiten gefüllten Röhren, sowie die hiermit analogen Erscheinungen, als: das Aufsteigen und Fallen von Flüssigkeitsblasen in andern Flüssigkeiten, bieten bei aufmerksamerer Betrachtung hinlänglich Interesse, um zum Gegenstande einer ausführlicheren Untersuchung gemacht zu werden. Um so mehr dürfte diese letztere lohnend seyn, als die Erscheinungen, worauf ich im Folgenden vorläufig aufmerksam mache, trotzdem, daß sie zu den alltäglichen gehören, vielleicht nur Wenigen bekannt sind, und als überhaupt, meines Wissens, seit dem Jahre 1828 über diesen Gegenstand keine Untersuchung bekannt geworden ist. Für den Concours dieses Jahres stellte nämlich die Königl. Akademie zu Brüssel unter andern auch die Aufgabe: *Assigner la forme et toutes les circonstances du mouvement d'un bulle d'air de grandeur finie, qui s'élève dans un liquide d'une densité uniforme.* Ob diese Aufgabe im Sinne der Akademie gelöst



wurde, ist mir bis jetzt nicht bekannt geworden. Sieht man davon ab, daß die Blase in einer Röhre aufsteigen soll, deren Wände mehr oder weniger ihre Gestalt ändern, und nimmt an, daß sie in einem weiten Gefäße aufsteige, so würde eine theoretische Arbeit des russischen Capitains Theremin, welche in Crelle's Journal Bd. V, S. 93 und 374 unter dem Titel: »*Recherches sur la figure et le mouvement d'une bulle d'air, dans une liquide de densité constante*« erschien, als die vollständige Lösung obiger Aufgabe anzusehen seyn. Bei der Veröffentlichung einer ausführlicheren Untersuchung werde ich auf diese interessante Untersuchung Theremin's näher eingehen; für meinen gegenwärtigen Zweck, wo ich die Absicht habe: nur auf die Hauptsächlichungen beim Aufsteigen von Blasen in mit Flüssigkeit gefüllten Röhren aufmerksam zu machen, hat dieselbe jedoch keine weitere Bedeutung.

Man nehme nun, um die Erscheinungen, worauf ich aufmerksam machen will, zu sehen, eine cylindrische Glasröhre, deren inneres Kaliber etwa 20 Millimeter beträgt, blase oder stopfe sie an einem Ende zu, und fülle sie dann bis oben hin mit Wasser an. Nun schaffe man etwas Wasser am offenen Ende weg, schliesse dies mit dem Daumen oder auf irgend eine andere Weise ab, und kehre die Röhre in verticaler Lage um. Das Bläschen steigt hierbei in die Höhe; und, um seine Form genauer dem Gedächtniß einzuprägen, kehre man die Röhre zum zweiten oder öfterenmale um. Hierauf lasse man mehr Wasser aus, um ein größeres Bläschen zum Aufsteigen zu bringen, und merke sich genau diese zweite Form im Vergleich zur ersteren. So fortfabrend kann man zuletzt bei einer etwa 4 bis 5 Fuß langen Röhre Blasen bis zu einer innerhalb dieser Gränzen beliebigen Länge aufsteigen lassen, und ihre Formen genau beobachten. Man wird hierbei aber folgende, mit der wachsenden Gröfse der Blasen eintretende Aenderungen wahrnehmen, welche ich versucht habe in Fig. 9 Taf. III in natürlicher Gröfse möglichst getreu wiederzugeben: Ganz kleine Bläschen sind dem Anscheine nach rein kugelförmig



Fig. 9, *a* dann werden sie sphäroidisch *b* und *c*, um hierauf Formen zu durchlaufen, wobei stets die obere Fläche der Blase stärker als die untere gewölbt ist, wobei aber außerdem folgende Aenderungen eintreten. Auf Formen wie *d* und *e* folgt zunächst die Glockenform *f* und *g*; hierauf erkennt man deutlich, wie etwas über dem Fusse der Blase eine dieselbe ringsumschließende Einschnürung entsteht, *h*, über welcher sich, wenn die Blase größer geworden, noch eine zweite bildet, *i*. Bei diesen beiden Ringen über dem Fusse der Blase bleibt es nun; bei weiterem Wachsen bemerkt man aber, wie hierzu von *oben* her noch eine neue Ringbildung auftritt, indem sich nach und nach mehr und immer feinere Ringe über einander lagern, mehr nach dem Fusse hin wandern, und endlich mit dem unteren Ringsystem verschwinden. Alle diese Uebergänge wird die Fig. 9 von *k* bis *t* ziemlich naturgetreu wiedergeben.

So steht die Sache bei *vertical* gehaltener Röhre. Neigt man diese mehr und mehr, so treten eigenthümliche Uebergangsformen auf, die ich jedoch hier schon zu besprechen nicht die Absicht habe. Es sey nur bemerkt, daß sie zur Erklärung der Ringbildung den möglichsten Aufschluß geben.

Die mitgetheilten Bemerkungen gelten nicht in gleicher Weise unter anderen Umständen. Einmal ändert sich die Ringbildung mit dem inneren Kaliber der Röhre, und hört bei engen Röhren ganz auf; dann hat das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, worin die Blase aufsteigt, einen Einfluß; besonders aber ist es die Viscosität der Flüssigkeit, die eine Aenderung in der Ringbildung hervorbringt, indem man z. B. bei einer und derselben Röhre Ringsysteme, welche bei Wasser oder Alkohol erzeugt werden, nach und nach ändern kann, wenn man die Röhre mit immer dickerer und dickerer Zuckerlösung anfüllt, bis endlich bei einer gewissen Concentration der letzteren die Ringbildung vollständig aufhört.

Marburg, den 6. October 1862.



IX. *Ueber die Krystallform des zweifach chromsauren Ammoniaks; von C. Rammelsberg.*

Brooke gab <sup>1)</sup> die Beschreibung und Messungen von Krystallen eines Salzes, bestehend aus Chromsäure und Ammoniak, welches für das zweifach saure Salz gehalten wurde, ohne daß indessen über die Zusammensetzung etwas Näheres bekannt geworden wäre <sup>2)</sup>).

Im Jahre 1859 erschien eine Abhandlung von A. Weifs in Wien <sup>3)</sup>, enthaltend die Beschreibung und Messung zweier gleichfalls zwei- und eingliedriger Chromate des Ammoniaks; von dem einen ist die Zusammensetzung gar nicht angegeben, das andere wird als das Bichromat bezeichnet, und seine Identität mit dem von Brooke untersuchten dargethan. Bei dem Mangel einer chemischen Bestimmung blieb es indessen noch immer zweifelhaft, ob man es wirklich mit  $\text{AmCr}^2$  zu thun habe.

Endlich hat vor Kurzem Schabus <sup>4)</sup> die Krystallform des analytisch untersuchten  $\text{AmCr}^2$  untersucht; es war das von Brooke beschriebene Salz.

Da Schabus der Untersuchungen von Weifs nicht erwähnt, und ich dasselbe Salz bereits vor längerer Zeit analysirt und gemessen, auch flächenreichere Krystalle angetroffen habe, erlaube ich mir, meine Resultate mitzutheilen. Zuvörderst will ich aber bemerken, daß die beiden Salze von Weifs ein und dasselbe sind, nur im Habitus verschieden, was den Verfasser verleitet hat, ihnen eine verschiedene Stellung und ein verschiedenes Axensystem zu geben.

Die von mir beobachteten Krystalle sind Combinationen eines zwei- und eingliedrigen Octaëders 0,0' mit der Hexaëd-

1) *Ann. of Phil.* XXII, 287.

2) Siehe mein Handbuch der kryst. Chemie S. 189.

3) Sitzungsberichte d. K. Akad. d. Wiss. Bd. XXXVII.

4) Diese Ann. Bd. 116, S. 420.



fläche  $b$ , welche die rechten und linken Seitenecken, und mit der Hexaëdfläche  $c$  (basischen Endfläche), welche die Eudecken abstumpft. Ausserdem finden sich die seitlichen Endkanten  $bc$  durch das zugehörige zweite Paar  $q$ , die vorderen und hinteren Endkanten durch die Einzelflächen des dritten Paares  $r$  und  $r'$  abgestumpft; und endlich bemerkt man ein stumpferes Octaëder, bestehend aus den Augitpaaren  $\frac{o}{6}$  und  $\frac{o'}{6}$ .

$$o = a : b : c \quad q = b : c : oa \quad b = b : oa : oc$$

$$o' = a' : b : c \quad r = a : c : ob \quad c = c : oa : ob$$

$$\frac{o}{6} = a : b : \frac{1}{6}c \quad r' = a' : c : ob$$

$$\frac{o'}{6} = a' : b : \frac{1}{6}c \quad r' = a' : 2c : ob$$

Das Axenverhältniss und der spitze Winkel von  $a$  und  $c$   $= o$  sind:

$$a : b : c = 1,0271 : 1 : 1,7665$$

$$o = 86^\circ 18'$$



Berechnet		Beobachtet			$\alpha$	Weisse
		Rammelsberg	Schabus	Brooke		
$o: o$ (vord. Endk.)	$= 98^{\circ} 28'$	$98^{\circ} 15'$	$98^{\circ} 2'$	$98^{\circ} 8'$		$6^{\circ}$
$o': o'$ (hint. Endk.)	$= 95 16$	$95 30$	$94 55^2$			
$o: o$ (seitl. Endk.)	$= 99 22$		$99 45$			
$o: o'$ (Seitk.)	$=$	$*135 50$	$135 40$	$135 47$		$135^{\circ} 40'$
$q: q$ an $c$	$= 59 8$					
an $b$	$= 120 52$					
$q: c$	$= 119 34$	$119$ bis $120$ ungef.			$119^{\circ} 34'$	
$b$	$= 150 26$				$150 14$	
$c: r$	$= 122 55$	$123 24$	$122 48,5$	$122 31$	$122 30$	$122 7$
$r'$	$= 117 23$		$117 44$			
$r: r'$ an $c$	$= 60 18$					
an $a$	$= 119 42$					
$o: b.$	$= 130 46$	$130 22$			$130 52$	
$c$	$= 114 18$	$114 25$	$114 8,5$	$114 0$	$114 0$	$114 11$
$q$	$= 140 27$		$140 42$			
$r$	$= 139 14$	$139 15$	$139 2$			$138 40$
$o': b$	$=$	$*132 22$			$132 11$	
$c$	$=$	$*109 52$	$110 1,5$	$110 10$	$110 8$	$110 58$



= \*109 52 110 1,5 110 10 8 110 58

Berechnet.	Rg.	Sch.	Br.	W. b.
$\frac{o'}{6} : q$	= 138° 55'	138° 48' a)		137° 27'
$\frac{o'}{6} : \frac{o'}{6}$	= 137 38			
$\frac{o'}{6} : \frac{o'}{6}$	= 148 40			
$\frac{o'}{6} : \frac{o'}{6}$	= 147 56			
$\frac{o'}{6} : \frac{o'}{6}$	= 149 18			
$\frac{o'}{6} : \frac{o'}{6}$	= 44 50			
$\frac{o'}{6} : b$	= 105 40			
$\frac{o'}{6} : b$	= 157 51			
$\frac{o'}{6} : b$	= 136 27			
$\frac{o'}{6} : b$	= 106 2			
$\frac{o'}{6} : b$	= 157 19			
$\frac{o'}{6} : b$	= 132 33			
$\frac{o'}{6} : c$	= 102 46		101° 58'	

1)  $\alpha$  ist als chromsures,  $b$  als doppelt chromsures Ammoniak bezeichnet.

2) Wahrscheinlich durch einen Druckfehler steht a. a. O. 98° 55'.

3) A. a. O. sind die Neigungen  $o : q$  und  $o' : q$  umgekehrt angegeben.



Die Fläche  $2r'$  ist allein von Brooke beobachtet worden.

Die ersten Anschüsse des Salzes gaben mir stets dünne tafelfartige Krystalle durch Vorherrschen von  $c$ , oft ohne andere Flächen als  $o$ ,  $o'$ ,  $c$ ,  $r$ . Ganz anders sahen die später durch freiwillige Verdunstung entstehenden, zum Theil fast zollgroßen Krystalle aus, welche dicke Prismen darstellen, von zwei parallelen Flächen, einer breiteren und einer schmaleren, und zwei nicht parallelen, gebildet, und unter  $109^\circ 52'$  und  $114^\circ 18'$  gegen jene geneigt. Ihre Endigung bilden zwei ebenfalls nicht parallele Flächen, die aber mit den beiden parallelen Seitenflächen in eine Zone fallen und mit ihnen gleichfalls jene beiden Winkel machen. Diefs sind unsymmetrische Combinationen des Hauptoctäeders mit der Endfläche  $c$ , und oft ohne jede Spur anderer Flächen (Taf. III Fig. 10, 11). Das Bemerkenswerthe ist die Hemiedrie des zwei- und eingliedrigen Octaeders, da die  $o$ -Flächen ein Tetraëder bilden, dessen obere und untere Kante durch  $c$  abgestumpft wird. Aber nicht selten findet man auch die fehlenden Flächen, wenngleich als ganz schmale Abstumpfungsflächen, zu denen auch  $b$ ,  $q$ ,  $r$  und  $\frac{o}{6}$  treten (Fig. 12, 13).

Das von Weifs beschriebene Salz ( $b$  der Messungen) war eine durch Ausdehnung der Verticalzone prismatische Combination von  $c$ ,  $r$ ,  $o$  mit untergeordneten  $o'$  und  $r'$ .

0,6335 Grm. des Salzes gaben 0,379 Chromoxyd = 0,499 Chromsäure; 2,6415 Grm., mit Natronlauge destillirt, lieferten 4,603 Ammoniumplatinchlorid, entsprechend 0,535 Ammoniumoxyd.

Stellt man diese Resultate mit den von Meier erhaltenen zusammen, welche die von Schabus beschriebenen Krystalle betreffen, so erhält man:

	Rammelsberg	Meier
Chromsäure	78,76	78,8 bis 80,2
Ammoniumoxyd	20,25	
	<u>99,01</u>	



## Die nach der Formel



berechnete Zusammensetzung ist:

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ At. Chromsäure} & = 100 & = 79,36 \\ 1 \text{ „ Ammoniumoxyd} & = 26 & = 20,64 \\ \hline & 126 & 100 \end{array}$$

Es ist auffallend, daß das zweifach chromsaure Ammoniak nicht die Form des zweifach chromsauren Kali hat, welches, den Untersuchungen von Schabus zufolge, eingliedrig ist. Und dennoch sind beide Salze isomorph, wie ich zu zeigen hoffe; sie sind es in derselben Weise, wie der gewöhnliche zwei- und eingliedrige Feldspath (Orthoklas) mit den eingliedrigen Feldspathen, oder wie der gewöhnliche zwei- und eingliedrige Augit (Diopsid usw.) mit den eingliedrigen Augiten (Rhodonit, Babingtonit usw.), wie ich diess früher nachgewiesen habe <sup>1)</sup>. Es zeigt sich hier von neuem, daß kleine Abweichungen von der Rechtwinkligkeit der beiden Axenebenen  $ab$  und  $ac$  und der  $ac$  und  $bc$  mit der gleichen Constitution der Verbindungen verträglich sind.

Man darf nur die Stellung der Krystalle des Kalisalzes, wie ich sie, den Beobachtungen von Schabus zufolge, angenommen habe <sup>2)</sup>, insoweit verändern, daß man die Axen  $b$  und  $c$  mit einander vertauscht, um die Formen beider Salze mit einander vergleichen zu können. Der Axenendpunkt  $c$  wird dann  $= b$ , und  $b' = c$ ; und es ist:

Kalisalz	Ammoniaksalz
$a : b : c = 1,0116 : 1 : 1,8145$	$= 1,0271 : 1 : 1,7665$
$A = 81^\circ 51' \quad \alpha = 82^\circ 0'$	$A = 90^\circ \quad \alpha = 90^\circ$
$B = 96 \ 24 \quad \beta = 96 \ 13$	$B = 93 \ 42' \quad \beta = 93 \ 42'$
$C = 91 \ 45 \quad \gamma = 90 \ 51,5$	$C = 90 \quad \gamma = 90$

1) Diese Ann. Bd. 103 S. 287.

2) S. mein Handbuch der kryst. Chemie S. 185 und: Die neuesten Forschungen in der kryst. Chemie S. 92.



	Kalialsalz	Ammoniaksalz
Octaëder- winkel in den Kan- ten	$a c = 99^{\circ} 35'$	$a c = 98^{\circ} 28'$
	$a' c = 94 \quad 8$	$a' c = 95 \quad 16$
	$b c = 101 \quad 47$	$b c = 99 \quad 22$
	$b' c = 94 \quad 54$	
	$a b = 137 \quad 56$	$a b = 135 \quad 50$
	$a b' = 136 \quad 17$	
	$c : q = 125 \quad 6$	$c : q = 119 \quad 34$
	$c : q' = 112 \quad 37,5$	
	$b : q = 153 \quad 2$	$b : q = 150 \quad 26$
	$b' : q' = 149 \quad 13,5$	
an b	$q : q' = 122 \quad 17$	$q : q' = 120 \quad 52$
	$a : r = 152 \quad 14$	$a : r = 150 \quad 47$
	$a' : r' = 149 \quad 11$	$a' : r' = 148 \quad 55$
	$c : r = 124 \quad 10$	$c : r = 122 \quad 55$
	$c : r' = 114 \quad 26$	$c : r' = 117 \quad 23$
an a	$r : r' = 121 \quad 24$	$r : r' = 119 \quad 42$
	$o' : b' = 127 \quad 8$	$o : b = 130 \quad 46$
	$o' : c = 110 \quad 43$	$o : c = 114 \quad 18$
	$o' : q' = 134 \quad 52$	$o : q = 140 \quad 27$
	$o' : r = 137 \quad 36$	$o : r = 139 \quad 14$
	$o''' : b' = 131 \quad 33$	$o' : b = 132 \quad 22$
	$o''' : c = 102 \quad 11$	$o' : c = 109 \quad 52$
	$o''' : q' = 136 \quad 40$	$o' : q = 138 \quad 55$
	$o''' : r' = 141 \quad 2$	$o' : r' = 137 \quad 38.$



X. *Ueber die Zerlegung des Quecksilberiodids;  
von H. Rose.*

Vor einiger Zeit machte ich darauf aufmerksam, daß es schwer sey, das Iod vom Quecksilber zu scheiden, um die Menge des letzteren dem Gewichte nach zu bestimmen. Es gelingt nicht auf trockenem Wege das rothe Iodid durch Alkalien und alkalische Erden, durch alkalische Schwefelmetalle oder durch Bleioxyd zu zersetzen; auch selbst gepulvertes Eisen bewirkt die Zersetzung nicht ganz vollständig, und nur durch Anwendung von metallischem Kupfer wurde endlich die richtige Menge des Quecksilbers erhalten <sup>1)</sup>.

Die Zerlegung des rothen Quecksilberiodids auf trockenem Wege gelingt indessen sehr leicht und vollkommen durch Erhitzen desselben mit Cyankalium. Da das Cyankalium sehr leicht schmilzt, so reibt man es mit der doppelten Menge von wasserfreier Kalkerde zusammen, wodurch man ein ziemlich trocknes Pulver erhält.

Man mengt das Quecksilberiodid in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, in welche man etwas Magnesit gelegt hat, mit acht bis zehn Theilen des Gemenges, bringt noch etwas von demselben hinein, zieht darauf das Ende der Glasröhre zu einer dünnen Röhre aus, biegt diese unter einem stumpfen Winkel, und legt eine kleine Vorlage mit Wasser vor. Wie immer bei diesen Versuchen erhitzt man zuerst die vordere Schicht, darauf das Gemenge mit Quecksilberiodid erst gelinde und dann stark und endlich den Magnesit, um durch die Kohlensäure das Quecksilber vollständig aus der Glasröhre zu vertreiben. Wenn man auch wasserfreie Materialien anwendet, so enthält das Cyankalium und die Kalkerde so viel Feuchtigkeit, daß sich das Cyan des erzeugten Quecksilbercyanids in Ammoniak verwandelt; durch die Zersetzung des zugleich gebildeten

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 545.



ameisensauren Salzes schwärzt sich das Gemenge, verliert aber die schwarze Farbe, wenn darauf die Kohlensäure die ausgeschiedene Kohle zu Kohlenoxyd oxydirt. Es bildet sich deshalb gar kein Paracyan.

Man erhält auf diese Weise sehr genaue Resultate, und der Versuch ist in sehr kurzer Zeit beendet. Aus 1,7977 Grm. rothem Iodid erhielt Hr. Olshausen 0,7956 Grm. Quecksilber oder 44,25 Proc. Der Berechnung nach sind im Quecksilberiodid 44,12 Proc. Quecksilber enthalten<sup>1)</sup>.

Das Cyankalium zersetzt auf ähnliche Weise auch die übrigen Quecksilberverbindungen. Es ist indessen zu bemerken, daß außer den Quecksilberoxydverbindungen vorzugsweise nur Iod- und Schwefelquecksilber durchs Erhitzen mit Cyankalium in einem Glaskölbehen vollständig zersetzt werden, während dies beim Chlor- und Bromquecksilber (wie durch kohlensaure Alkalien) nur theilweise der Fall ist. Werden diese aber in einer Glasröhre auf dieselbe Weise wie das Iodid mit einem Gemenge von Cyankalium und Kalkerde erhitzt, so findet eine vollständige Zersetzung gerade eben so wie durch Natronkalk oder durch kohlensaure Alkalien statt. Hr. Olshausen erhielt durch Behandlung von 3,2402 Grm. Quecksilberchlorid mit Cyankalium 2,3915 Grm. metallisches Quecksilber oder 73,81 Proc., also fast gerade die berechnete Menge, welche 73,81 Proc. beträgt.

Nach Carius kann das Quecksilberiodid auf die Weise vollständig zerlegt werden, daß man es in einer nicht zu sauren Flüssigkeit mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd digerirt, wodurch das Iod vollständig als Iodsilber abgeschieden wird, während alles Quecksilber in Lösung geht<sup>2)</sup>. Die Zersetzung ist indessen nicht eine so vollkommene, daß man mit Sicherheit darauf eine quantitative Bestimmung gründen kann; man erhält nicht die richtige Menge des Iodsilbers, weil dasselbe eben so wie auch

1) Durch sehr langes Aufbewahren verliert das Quecksilberiodid etwas Iod, und enthält dann größere oder kleinere Mengen von Iodür.

2) Annal. der Chemie und Pharmac. Bd. 116, S. 26.



Quecksilberiodid in geringer Menge im salpetersauren Quecksilberoxyd löslich ist. Hr. Finkener erwärmte 1,5878 Grm. Quecksilberiodid mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge des zur Zersetzung nothwendigen salpetersauren Silberoxyds, und mit etwas verdünnter Salpetersäure 2 bis 3 Stunden hindurch; goss die Flüssigkeit darauf von der etwas zusammengebackenen Masse ab, zerdrückte dieselbe, und behandelte sie von Neuem mit salpetersaurem Silberoxyd und verdünnter Salpetersäure, goss ab, erwärmte den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure und fügte darauf Wasser hinzu. Es wurden 1,6072 Grm. bei  $110^{\circ}$  getrockneten Iodsilbers erhalten. Als dasselbe in einer gewogenen Glasröhre bis zum Schmelzen erhitzt wurde, konnten kleine Spuren von Quecksilber und Wasser daraus verflüchtigt werden, es enthielt also noch eine sehr geringe Menge von salpetersaurem Quecksilberoxyd; es wog darauf 1,6042 Grm. — Die vom Iodsilber getrennte Flüssigkeit liefs mit Kalihydrat fast neutralisirt, einen gelblichen Niederschlag fallen; er wog 0,0340 Grm. und bestand aus Iodsilber und salpetersaurem Quecksilberoxyd; nach dem Schmelzen wog er nur 0,0070 Grm. Aus der Lösung wurde darauf das Quecksilberoxyd und das überschüssige Silberoxyd durch Schwefelwasserstoffgas entfernt, und letzteres darauf vermittelst salpetrichtersauren Alkalis zerstört. Es wurde dadurch etwas Iod frei, welches durch Hinzufügung von etwas schweflichter Säure in Iodwasserstoffsäure verwandelt und als Iodsilber gefällt wurde, welches nach dem Schmelzen 0,0173 Grm. wog. In den erhaltenen Mengen des Iodsilbers sind 0,8667, 0,0038 und 0,0092 Grm. im Ganzen also 0,8797 Grm. Iod enthalten; es sind dies 55,44 Proc. Iod; der Berechnung nach sind im rothen Quecksilberiodid 55,88 Proc.

Das rothe Quecksilberiodid kann durchs Erhitzen mit einer Lösung von Zinnchlorür zu metallischem Quecksilber reducirt werden; die Reduction geschieht indessen langsam und auch wohl nicht ganz vollständig. Fügt man indessen zum Zinnchlorür eine nicht zu geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure, so ist auch durch ein Uebermaafs von Zinnchlor-



rür, und durch längeres Erhitzen keine Reduction möglich; das rothe Iodid wird durchs Erhitzen gelb. Uebersättigt man indessen die saure Flüssigkeit durch Kalihydrat und erhitzt, so erfolgt die Reduction.

Auch eine Lösung von Iodkalium verhindert die Reduction des Quecksilberiodids durch Zinnchlorür, wenn auch das Ganze längere Zeit erhitzt wird. Das Iodid löst sich gemeinschaftlich mit dem Chlorür im Iodkalium zu einer gelbgefärbten Flüssigkeit auf. Aber auch in diesem Falle erfolgt eine Reduction des Quecksilberiodids zu Metall, wenn Kalihydrat hinzugefügt wird.

Das Quecksilberiodid läßt sich, wenn man es mit Wasser übergießt, durch metallisches Zink zersetzen. Nach einigen Stunden ist die Zerlegung vollständig. Man erhält eine farblose Lösung von Iodzink. Bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und von verdünnter Schwefelsäure färbt sich die Lösung durch Zersetzung der erzeugten Iodwasserstoffsäure an der Luft nach einiger Zeit gelb; durch Salpetersäure geschieht dies schnell.

## XI. *Die Dalton'sche Dampfstheorie und ihre Anwendung auf den Wasserdampf der Atmosphäre.*

(Auszug aus einem Schreiben von Prof. Lamont an Hrn. Prof. Kämtz in Dorpat d. d. München den 28. August 1862.)

Sie werden, wie ich glaube, mit mir darin übereinstimmen, daß wir jetzt in der Meteorologie an dem Punkte angekommen sind, wo es unbedingt nothwendig wird, auf unzweideutige Weise zu entscheiden, in welchem Verhältnisse der in der Atmosphäre vorhandene Wasserdampf zu der Atmosphäre selbst stehe. Bildet der Wasserdampf eine von der Luft unabhängige Atmosphäre für sich, oder ist er bloß



mechanisch mit der Luft gemischt, so daß er als ein in keiner chemischen Verwandtschaft zu der Luft stehendes Gas das Volumen und das Gewicht der Atmosphäre vermehrt?

Von den vielen wichtigen Fragen, welche sich auf die Aenderungen des Barometers beziehen, kann keine gründlich erörtert werden, ohne daß man vorher hierüber ins Klare kommt. Zugleich handelt es sich hier um ein wichtiges Problem der allgemeinen Physik, wo ebenfalls die gegenseitigen Beziehungen von Luft und Dampf noch keineswegs mit der nöthigen Sicherheit bisher ermittelt worden sind. Eine Untersuchung, welche ich in dieser Richtung angestellt habe, hat nun zu einem, wie mir scheint, entscheidenden Resultate geführt, und ich glaube Ihnen um so mehr darüber Mittheilung machen zu müssen, als das erlangte Resultat mit den allgemein herrschenden Ansichten der Physiker und Meteorologen im Widerspruche steht, und auf die Nothwendigkeit führt, die Grundsätze, welche bisher hinsichtlich des Wasserdampfes allgemeine Geltung gehabt haben, theilweise durch neue zu ersetzen.

Des Zusammenhanges wegen wird es vor Allem nothwendig seyn, daß ich mit wenigen Worten den Entwicklungsgang der Lehre vom Dampfdrucke andeute.

Als Begründer der Lehre vom Verhalten des Wasserdampfes haben wir Dalton zu betrachten, der so umfassende und gründliche Versuche angestellt hat, daß durch die Arbeiten späterer Forscher nichts Wesentliches hinzugefügt worden ist. Wenn man die *Versuche* Dalton's genau durchgeht, so wird man daraus hauptsächlich folgende Ergebnisse ableiten können:

- 1) Im luftleeren Raume verdampft das Wasser nur so lange, bis der Dampf eine bestimmte von der Temperatur abhängige Expansivkraft erlangt hat, so daß in jedem mit Dampf gesättigten luftleeren Raume einer bestimmten Temperatur ein bestimmter Dampfdruck entspricht.
- 2) Im luftgefüllten Raume verdampft ebenso viel Wasser wie im luftleeren Raume, und das Verhältniß zwi-



schen Temperatur und Expansivkraft bleibt sich ganz gleich, ob Luft in demselben Raume sich befindet oder nicht.

3) Die Verdampfung des Wassers geht im luftleeren Raume schnell, im luftgefüllten Raume aber *sehr langsam* vor sich, und selbst da, wo sie durch stärkere Luftbewegung befördert wird, nimmt sie noch immer beträchtliche Zeit in Anspruch.

In solcher Weise wird durch Dalton's Versuche die Entwicklung und Spannung des Wasserdampfes im luftleeren und luftgefüllten Raume bestimmt: was die *gegenseitigen Beziehungen* zwischen Dampf und Luft, wenn sie gleichzeitig in demselben Raume vorhanden sind, betrifft, so geben die Versuche darüber gar keine Auskunft, und diese Lücke hat Dalton in der Weise ausgefüllt, daß er dem zweiten oben angeführten Satze die Auslegung gab, als sey zwischen Dampf und Luft *gar keine gegenseitige Beziehung vorhanden*, und als beständen sie neben einander, ohne irgend eine mechanische Einwirkung auf einander auszuüben. Es ist sonderbar, daß die Physiker unbedenklich diesen so wichtigen und folgereichen Lehrsatz allgemein angenommen haben, ohne zu beachten, daß er nur eine *mögliche*, nicht aber eine *nothwendige* Folgerung der Versuche bildet. Nicht minder sonderbar ist es, daß die Meteorologen die von Dalton gemachte Anwendung auf den Wasserdampf der Atmosphäre gelten ließen, und eine von der Luft unabhängige und für sich allein im Gleichwichte stehende Dampf-atmosphäre annahmen, ungeachtet der dritte oben angeführte Satz eigentlich ausspricht, daß zwar immer ein normales Verhältniß angestrebt wird und im Herstellen begriffen ist, aber nie erreicht wird, weil bei den beständig eintretenden Aenderungen zu einer Ausgleichung die erforderliche Zeit gar nicht vorhanden ist.

Von Zeit zu Zeit sind übrigens gegen das Vorhandenseyn einer für sich bestehenden Dampf-atmosphäre Einwendungen vorgebracht worden. Bessel hat (Astron. Nachrichten No. 236) den Umstand hervorgehoben, daß bei ei-



ner solchen Dampfatmosphäre die Expansivkraft der über einander gelagerten Schichten *nach bestimmtem Verhältnisse abnehmen müsse*, dieses Verhältniß aber verschiedenen Beobachtungen zufolge in der Wirklichkeit nicht vorhanden sey; seine Argumente scheinen jedoch — wohl hauptsächlich wegen des Mangels an hinlänglichen Beobachtungsdaten — keinen Eindruck hervorgebracht zu haben; ebenso wenig Beachtung fanden die Versuche von Broun in Makerstoun (*Report to Sir Th. Brisbane*) und Jelinek in Prag (Denkschriften der Wiener Akad., math. naturwiss. Classe, II. Bd.), welche durch Versuche nachgewiesen haben, daß an verschiedenen ganz nahe an einander gelegenen Localitäten, wo gleicher Barometerstand beobachtet wird, der Dunstdruck *sehr verschieden* sich zeigen kann. Einer der eifrigsten Gegner der Dalton'schen Theorie war Espy, der (besonders in seinem *Second Report on Meteorology*) mit vielem Scharfsinne die Mängel derselben aufdeckte, ohne jedoch einen eigentlichen Gegenbeweis zu liefern. Den ersten *Beweis* von der Unrichtigkeit der Theorie glaube ich (Denkschriften der Münchener Akad., math. phys. Classe, Bd. VIII) im Jahre 1857 hergestellt zu haben, indem ich durch vieljährige Beobachtungen zeigte, daß bei geringem Dunstdrucke das Barometer im Mittel ebenso hoch steht, als bei hohem Dunstdrucke; zugleich gab ich einen leicht auszuführenden Versuch an, wo, im Widerspruche mit der Dalton'schen Theorie, eine Dampfmasse und eine Luftmasse, mit einander in Communication stehend, sich gegenseitig das Gleichgewicht halten, ohne daß der Dampf in die Luft, oder die Luft in den Dampf eindringt. In Folge dessen stellte ich den Satz auf, daß der Dampf auf die Luft und die Luft auf den Dampf einen Druck ausübe, und die Atmosphäre als ein Gemisch von feuchteren und trockneren Luftmassen zu betrachten sey. Einen zweiten sehr gründlichen Beweis gegen die Zulässigkeit der Dalton'schen Theorie lieferte Strachey in einem Vortrage, den er vor der *Royal Society* in London im Jahre 1861 hielt. Ausgehend von Betrachtungen, welche im Grunde



mit den von Bessel entwickelten gleichbedeutend sind, gab er eine Zusammenstellung der Beobachtungsergebnisse, welche auf hohen Bergen und bei Luftballonexpeditionen erlangt worden waren, und zeigte, daß sie mit der Annahme einer für sich bestehenden Dampfatmosphäre unvereinbar sind. Um nur einen Punkt hervorzuheben kann hier erwähnt werden, daß die Beobachtungen von Welsh, der im Ballon 23000 Fuß sich erhob, uns in den Stand setzen, den Druck zu berechnen, den der in der Atmosphäre enthaltene Dampf an der Erdoberfläche ausüben sollte, das auf solche Weise gefundene Resultat aber nur den vierten Theil beträgt von dem wirklich durch das Psychrometer angegebenen Drucke. Nach der Klarheit der Beweisführung und der großen Uebereinstimmung sämtlicher Beobachtungsergebnisse hätte man glauben sollen, daß hiemit eine endgültige Entscheidung gewonnen sey; gleichwohl finden wir noch in neuester Zeit den »Druck der trockenen Luft« und den »Druck der Dampfatmosphäre« von einander getrennt wie zuvor. Es giebt, glaube ich, kein Mittel die eingewurzelten Vorstellungen, bei denen man stets auf die »Dalton'schen Gesetze« sich beruft, zu beseitigen als die directe Nachweisung, daß die Dalton'schen Gesetze selbst eine wesentliche Unrichtigkeit enthalten.

In dieser Absicht habe ich die Eingangs erwähnte Versuchsreihe vor Kurzem unternommen. Zunächst überzeugte ich mich, wie außerordentlich langsam der Dampf in der Luft sich von einem Theile des Raumes auf einen anderen ausbreitet, wenn man, ohne die Communication aufzuheben, die freie Circulation der Luft hemmt. Die Circulation der Luft ist es hauptsächlich, welche den Dampf von der verdunstenden Oberfläche fortträgt, und den bereits verbreiteten Dampf zum Chlorkalk behufs der Absorption hinführt; man sollte fast glauben, daß die einzelnen Luftmoleküle an die Wasseroberfläche kommen müßten um sich da ihre Feuchtigkeit zu holen, und an den Chlorkalk um ihre Feuchtigkeit abzugeben; die eigene Expansivkraft des Dampfes ist bei der Verbreitung desselben in der Luft jedenfalls von geringer Be-



deutung. Wenn man demnach eine verschlossene mit Luft gefüllte Röhre  $ABCD$  (Taf. III Fig. 14) hat, und eine kleine Quantität Wasser etwa durch eine Oefnung bei  $A$ , die dann gleich zugemacht wird, auf den Boden  $AB$  bringt, so fängt das Wasser an allmählig zu verdampfen, und der Dampf erhebt sich nach Verlauf einer bestimmten Zeit bis  $ab$ . Wie wird alsdann der Druck auf den inneren Wänden der Röhre vertheilt seyn?

Wenn, wie ich durch das oben erwähnte Experiment zu beweisen gesucht habe, der Dampf und die Luft gegenseitigen Druck auf einander ausüben, so wirken die Expansivkräfte der Luft und des Dampfes zusammen, so daß ihre Summe auf alle Punkte der inneren Wand drückt, und wenn man den Druck des Dampfes für sich ausscheiden will, so ist er ebenso groß als wenn die vorhandene Dampfmasse im ganzen Raume  $ABCD$  gleichmäßig vertheilt wäre. Ganz anders wird der Erfolg ausfallen, wenn die von Dalton aufgestellte und allgemein von den Physikern angenommene Ansicht begründet ist; denn da dieser Ansicht zufolge der Dampf in den Zwischenräumen der Luftmoleculé sich verbreitet, ohne auf die Moleculé selbst irgend eine mechanische Wirkung auszuüben, so kann unter den oben bezeichneten Umständen gar kein Druck auf die innere Wand durch die Expansivkraft des Dampfes entstehen, und es kommt erst dann ein Druck zu Stande, wenn der Dampf die obere Begrenzfläche  $CD$  erreicht.

Der hier angedeutete Zustand ist nur ein vorübergehender; ein ähnlicher Zustand kann jedoch permanent hergestellt werden dadurch, daß man im unteren Raume  $ABab$  eine höhere, im oberen Raume  $abCD$  eine tiefere Temperatur erhält. Bezeichnet man den unteren Raum mit  $V$ , den oberen mit  $V'$ , die untere Temperatur mit  $t$ , die obere mit  $t'$  und die entsprechenden Expansivkräfte des Dunstes mit  $f(t)$  und  $f(t')$ , dann die Expansivkräfte der eingeschlossenen Luftmassen mit  $k(1 + \alpha t)$  und  $k(1 + \alpha t')$ , so hat man nach der von mir vertretenen Hypothese die Expansivkraft der Mischung



$$\begin{aligned}
 &= \frac{V}{V+V'} [k(1+\alpha t) + f(t)] + \frac{V'}{V+V'} [k(1+\alpha t') + f(t')] \\
 &= k + \frac{k\alpha}{V+V'} (Vt + V't') + \frac{1}{V+V'} [Vf(t) + V'f(t')]
 \end{aligned}$$

während nach der Dalton'schen Theorie die Expansivkraft bloß

$$k + \frac{k\alpha}{V+V'} (Vt + V't') + f(t')$$

betragen wird, indem der mit der Kraft  $f(t) - f(t')$  in den Raum  $abCD$  übergehende Dampf sogleich sich condensiren muß. Daraus folgt unmittelbar, daß wenn die Temperatur  $t'$  des oberen Raumes constant bleibt, die Temperatur des unteren Raumes aber allmählig zunimmt, der Druck auf die obere Gränzfläche  $CD$  nach der Dalton'schen Theorie nur durch die Expansion der Luft, nicht aber durch den neu sich entwickelnden Dampf vermehrt wird, während nach meiner Annahme außer der Wirkung, welche durch die Expansion der Luft zu Stande kommt, eine sehr bedeutende Vermehrung des Druckes durch den neu gebildeten Dampf entsteht. Da sich die hier bezeichneten Bedingungen praktisch ausführen lassen, so haben wir ein einfaches und sicheres Mittel, um über die Richtigkeit der Dalton'schen Theorie eine Entscheidung zu erhalten, und es handelt sich nur darum eine zweckmäßige Einrichtung des Experiments zu treffen. Ich habe folgende Einrichtung gewählt. Eine Glasröhre, gebogen in der (Taf. III Fig. 15) dargestellten Form, war am einen Ende mit einer Kugel  $K$  versehen, am anderen Ende bei  $e$  offen, und enthielt im geraden Theile  $de$  einen Quecksilbertropfen  $q$ . Der gekrümmte Theil  $ckd$  der Röhre tauchte in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäß  $BB$ ; in das Gefäß  $AA$ , wo sich die Kugel  $K$  befand, konnte abwechselnd kaltes und warmes Wasser gebracht werden. Zuerst wurde die Kugel  $K$  mit trockener Luft gefüllt, und der Versuch ergab, daß, wenn die Temperatur von  $15^{\circ},7$  bis  $41^{\circ},8$  zunahm, der Quecksilbertropfen um 11,47 Par. Zoll vorwärts sich bewegte. Während dieses Versuches stand das im Gefäße  $BB$



befindliche Thermometer auf  $12^{\circ}$ . Darauf wurde durch Abbrechen der feinen Spitze  $a$  die Kugel geöffnet, etwas Wasser hineingebracht und dann die Spitze wieder zugeschmolzen. Es wurde nun neuerdings kaltes und warmes Wasser in das Gefäß  $AA$  gebracht, während die Temperatur des Rohres unverändert blieb, und dabei hätte nach Dalton's Theorie eine Temperaturerhöhung von  $15^{\circ},7$  bis  $41^{\circ},8$ , wenn der Dampf in dem Rohre nicht bis zum Quecksilbertropfen vorgedrungen war, letzteren wieder um  $11,41$  Zoll, und wenn der Dampf vorgedrungen war höchstens um  $\frac{1}{38}$  weiter fortbewegen sollen: anstatt dessen betrug in der Wirklichkeit die Bewegung nahe das Doppelte. Die genaue Messung ergab, dafs, wenn die Temperatur von  $15^{\circ},7$  auf  $30^{\circ},9$  erhöht wurde, schon die  $11,47$  Zoll zurückgelegt waren.

Ein zweites Glasrohr, in ähnlicher Weise geformt und mit kleinerer Kugel, gab, so lange nur trockene Luft in der Kugel sich befand, für eine Temperaturerhöhung von  $14^{\circ},4$  auf  $44^{\circ},24$  eine Bewegung des Quecksilbertropfens von  $12,86$  Par. Zoll, und nachdem eine kleine Quantität Wasser in die Kugel gebracht worden war, bewegte sich der Quecksilbertropfen um die eben erwähnte Gröfse, wenn die Temperatur von  $14^{\circ},4$  auf  $31^{\circ},1$  stieg. Da vermuthet werden durfte, dafs der Dampf nach längerer Zeit in der Röhre bis zum Quecksilbertropfen vordringen und dann einen verschiedenen Erfolg hervorbringen könne, so wurde die Kugel eine ganze Stunde im warmen Wasser gelassen; der Stand des Quecksilbertropfens blieb aber unverändert. Auch konnte nach Vollendung des Versuches weder in der ersten noch in der zweiten Röhre eine Spur von Niederschlag zwischen  $c$  und  $d$  wahrgenommen werden, so dafs wahrscheinlich der Dampf in die Röhren entweder gar nicht, oder nur bis auf eine kleine Strecke eingedrungen war. In dieser Voraussetzung würde die Beobachtung fordern, dafs die Zunahme der Expansivkraft der trockenen Luft von  $15^{\circ},7$  bis  $41^{\circ},8$  ebenso grofs sey als die Zunahme der Expansivkraft der Luft und des Wasserdampfes von  $15^{\circ},7$  bis



30°,9, und dies trifft auch genau zu, denn die erstere Zunahme berechnet sich auf 0°,119, und die letztere beträgt	
für die Luft . . . .	0,070
für den Dampf . . .	0,048
also zusammen	0,118

Im zweiten Experimente hat man die Zunahme der Expansivkraft

für trockene Luft von 14°,4 bis 44°,24 . .	0,136
dann	
für Luft von 14°,4 bis 31°,1 . .	0,076
für Dampf von 14°,4 bis 31°,1 . .	0,052
also zusammen	0,128

wenig von der vorbergehenden Zahl abweichend.

Um noch grössere Sicherheit zu erhalten, modificirte ich den Versuch in folgender Weise. Der Glasröhre gab ich die Form Fig. 16 Taf. III, die darin von der früheren sich unterscheidet, daß bei *k* eine Kugel von ungefähr derselben GröÙe wie die Kugel *K* angeblasen ist; außerdem wurde das Gefäß *BB* mit zerstoßenem Eise und Wasser angefüllt, so daß die Temperatur constant auf +0°,2 erhalten wurde. Die Resultate waren wie folgt:

- 1) wie die Röhre mit trockener Luft gefüllt war, so bewegte sich bei einer Temperaturerhöhung von 12°,7 auf 49°,2 der Quecksilbertropfen um 11°,38 Par. Zoll,
- 2) als etwas Wasser in die Kugel *A* gebracht wurde, bewegte sich der Quecksilbertropfen wieder um 11,38 Par. Zoll, wenn die Temperatur von 12°,7 auf 35°,3 stieg.

Berechnet man die Zunahme der Expansivkraft wie oben, so hat man:

für trockene Luft bei einem Steigen der Temperatur von 12°,7 auf 49°,2 . . . . .	0,174
für Luft und Dampf zugleich bei einem Steigen der Temperatur von 12°,7 bis 35°,3, und zwar	
für Luft . . . . .	0,103
für Dampf . . . . .	0,082
zusammen	0,185



Dieses Resultat ist etwas gröfser als das für trockene Luft erhaltene, und es möchte daraus vermuthet werden, dafs etwas Dampf von der Kugel *K* nach *k* gelangt seyn müsse; indessen kann die Quantität nur sehr gering gewesen seyn, denn wenn das Gefäfs *AA* Wasser von constanter Temperatur ( $13^{\circ}$ ) enthielt und in das Gefäfs *BB* abwechselnd kaltes und warmes Wasser gebracht wurde, so war, um den Quecksilbertropfen 7,80 Par. Zoll zu bewegen, ein Steigen der Temperatur erforderlich wie folgt:

vor den obigen Versuchen . . . von  $13^{\circ},5$  bis  $47^{\circ},0$   
 nach den obigen Versuchen . . . von  $13^{\circ},5$  bis  $45^{\circ},8$   
 und nachdem die Kugel *K* hierauf  
 noch 2 Stunden im Wasser von  
 35 bis  $40^{\circ}$  gestanden hatte . . . von  $13^{\circ},5$  bis  $44^{\circ},6$

Aus letzterer Bestimmung ist zu entnehmen, dafs, ungeachtet so lange Zeit hindurch in der Kugel *K* ein bedeutender Dampfdruck fortwährend erhalten wurde, dennoch in die Kugel *k* nicht so viel Dampf gelangt war, als nöthig gewesen wäre, um den Raum bei einer Temperatur von  $0^{\circ}$  zu sättigen, obwohl die Oeffnung des Rohres 1,1 Par. Linien Durchmesser hatte.

Aus diesen Versuchen geht unwiderlegbar hervor, dafs die Dalton'sche Theorie, insofern sie die Luft und den Dampf als von einander unabhängig in demselben Raume bestehend voraussetzt, völlig unbegründet ist, vielmehr die Luft auf den Dampf und der Dampf auf die Luft einen Druck ausübt. Dieser Ausdrucksweise bediene ich mich hier nur um den Erfolg darzustellen: ich hoffe bei einer anderen Gelegenheit zeigen zu können, dafs man die Feuchtigkeit als den Luftmoleculen adhärirend betrachten müsse, und dafs durch eine naturgemäfsse Hypothese über die Expansion trockener und feuchter Luftmoleculé die Erscheinungen einfach erklärt werden können.

Will man die im Vorhergehenden entwickelten Lehrsätze auf die Verhältnisse des Wasserdampfes in der Atmosphäre anwenden, so geht vor allem daraus hervor, dafs, da die Verbreitung des Dampfes in der Luft nur sehr lang-



sam zu Stande kommt, und an verschiedenen Orten je nach der Wärme und der Gröfse der offenliegenden Wasseroberflächen sehr verschiedene Dampfmengen in die Luft übergehen, bezüglich auf die Feuchtigkeit der Luft streng genommen keine gesetzmässigen Verhältnisse bestehen. Allerdings bewirken die beständig vorhandenen Luftströmungen eine Durchmischung der trockneren und feuchteren Luftmassen, aber nicht in regelmässiger Weise, und deshalb besteht zwischen der Feuchtigkeit in verschiedenen Punkten des Raumes kein strenges Abhängigkeitsverhältnifs. Insbesondere erscheint die Vorstellung einer für sich bestehenden Dampf-atmosphäre als unzulässig, und die Angaben des Psychrometers können nur mehr als Ausdruck der *localen Feuchtigkeit* betrachtet werden.

## XII. Ueber die Lichterscheinungen bei der Entladung der Leydener Batterie, wenn sie in einem rotirenden Spiegel betrachtet werden;

von A. Paalzow.

Bei meinen Untersuchungen über die Entladungsart der Leydener Batterie habe ich nach den Lichterscheinungen in verdünnten Gasen und nach der Ablenkung, welche die leuchtenden elektrischen Gastheilehen durch einen Elektromagnet erfahren, die Bedingungen angegeben (Pogg. CXII, S. 579) unter denen eine einfache oder alternirende Entladung eintritt.

Da die Annahme der alternirenden Entladungsart einigen Physikern nicht nothwendig erscheint, um die angeführten Lichterscheinungen zu erklären; andere der Meinung sind, dafs in den verdünnten Gasen der Geisler'schen Röhren ein anderer Vorgang stattfinden könnte als in der atmosphärischen Luft von gewöhnlicher Dichtigkeit, so hielt ich es für nothwendig die Lichterscheinungen nach



der Methode von Feddersen (Pogg. Ann. CXVI, S. 137) in einem rotirenden Hohlspiegel zu betrachten, der von den leuchtenden Gastheilchen auf einer matten Glastafel ein objectives Bild entwirft.

Es hat sich nun gezeigt, daß diejenigen Lichterscheinungen, welche von mir als Kennzeichen einer alternirenden Entladung angegeben sind, auch durch den rotirenden Spiegel als solche nachgewiesen werden. Beobachtet man z. B. daß in einer Geißler'schen Röhre an beiden Drähten am positiven und am negativen das charakteristische blaue Licht erscheint wie es Fig. 1 Taf. V<sup>1)</sup> darstellt, so zeigt die Fig. 2 wie bei rotirendem Spiegel das Bild auf der matten Glastafel beschaffen ist.

Man sieht zwei getrennte leuchtende Felder, das eine dem unteren Drahte entsprechend, das zweite dem oberen. Bei der Annahme alternirender Entladungen erklärt sich die Erscheinung leicht durch die Erfahrung, daß bei einer einfachen Entladung der positive Draht nur an der Spitze leuchtet, der negative aber auf seiner ganzen Länge, so daß beim rotirenden Spiegel dann nur ein Lichtfeld gesehen wird, also in Figur 2 nur das linke. Hier nun lehrt der rotirende Spiegel, daß erst der untere Draht leuchtet, d. h. daß der positive Strom vom oberen Drahte zum unteren ging, daß dann einige Momente später der obere Draht leuchtet, d. h. daß der positive Strom vom unteren zum oberen Drahte verlief. Die Batterie entlud sich also in zwei Partialentladungen von entgegengesetzter Richtung. Die Trennung der beiden Lichtfelder und ihre verschiedene Lage zeigen, wie mir scheint unwiderleglich, daß das Erscheinen des sogenannten negativen Lichts am positiven Drahte ein sicheres Kennzeichen einer alternirenden Entladung ist.

Wenn ferner in den Geißler'schen Röhren bei den Entladungen der Leydner Batterie nicht mehr das geschichtete Licht und nicht mehr das charakteristische blaue Licht am negativen Draht auftritt, sondern wenn weißes Licht

1) Die dem nächsten Hefte beigegeben wird.



an beiden Drähten und in der Mitte der Röhre erscheint, habe ich behauptet, daß die Entladung der Batterie in alternirenden Partialentladungen vor sich geht. Die Lichterscheinung in der Röhre bei ruhendem Spiegel zeigt die Fig. 3 Taf. V, bei rotirendem die Fig. 4. Auch jetzt sieht man durch dunkle Räume getrennte Lichtstreifen, und wiederum an verschiedenen Stellen, indem der erste Streifen von der Spitze des positiven bis zum Ende des negativen Drahtes geht, der zweite von der Spitze des negativen bis zum Ende des positiven, der dritte wieder ebenso wie der erste und ebenso der fünfte und alle übrigen ungeraden, während der vierte Streifen und alle geraden die Lage des zweiten haben. Erinnerung man sich nun wieder der Erfahrung, daß bei einer einfachen Entladung das Licht von der Spitze des positiven Drahtes ausgeht und den negativen ganz überdeckt, so folgt auch aus dieser Beobachtung, daß unter gewissen Bedingungen die Entladung einer Batterie in alternirenden Partialentladungen erfolgt. Es scheint mir, daß man auf diese Weise den Unterschied *der Richtung* so evident nachweisen kann, daß die Beobachtungen von Feddersen am Funken in der atmosphärischen Luft und seine Deutung derselben ihre volle Bestätigung erfahren.

Die Beobachtungen der angeführten Lichterscheinungen im rotirenden Spiegel waren noch in anderer Beziehung interessant, sie zeigten nämlich, daß bei den Entladungen der Leydener Batterie zwei Arten vorkommen, die sich in vielen Kennzeichen, besonders aber durch die Dauer, unterscheiden. Während nämlich die Entladungen, welche Figur 3 und 4 zeigt, wenn sie getrennt werden sollen, wohl 200 bis 300 Umdrehungen des Spiegels in der Sekunde erfordern, so muß bei der Trennung der Lichterscheinung Fig. 1 in der von Fig. 2 der Spiegel sehr viel langsamer gedreht werden. Diese Entladungen von langer und kurzer Dauer kommen bei demselben Widerstande vor und hängen nur von der Elektricitätsmenge und Dichtigkeit ab. Ich glaubte zuerst, sie seyen nur bei spiralförmig gewunde-



nen langen dünnen Drähten vorhanden, ich habe aber gefunden, daß sich dieser durchgreifende Unterschied bei allen möglichen Widerständen zeigt.

Bei Entladungen von langer Dauer tritt Schichtung des Lichts auf, am negativen Pol zeigt sich das charakteristische blaue Licht, der die Lichterscheinung begleitende Ton ist ganz schwach. Es treten groſse positive und negative Rückstände der Leydener Batterie auf. Leider sind diese Entladungen so schwach, daß sie in den gewöhnlichen Luftthermometern keine Erwärmung hervorbringen, so daß auch nicht einmal angenähert ihre Wirkung sich nach diesem Kennzeichen mit der der Entladungen von kurzer Dauer vergleichen und nach der Riefs'schen Wärmeformel berechnen läßt.

Bei den Entladungen von kurzer Dauer hört die Schichtung des Lichts auf, ebenso gewöhnlich das negative Licht; der den Funken begleitende Schall ist stark.

Wenn nun die gewöhnlichen Inductorien das geschichtete Licht und das negative Licht so ausgeprägt zeigen, so verdanken sie diese Wirkung ihrer eigenthümlichen Form, da durch die groſse Anzahl dünner Drahtwindungen bei den gewöhnlichen Stromintensitäten, die sie leiten, eine lange Dauer der Entladung garantirt ist. Die Entladung einer Leydener Batterie durch diese Inductorien zeigt aber wie specieller Natur diese Erscheinungen sind, so daß man aus ihnen nicht Schlüsse ziehen darf auf die Bewegung der Elektrizität im Allgemeinen. Da die Beobachtung dieser Entladungen von langer Dauer mit dem rotirenden Spiegel höchst unbequem ist, so habe ich sie ohne denselben studirt, indem ich die angeführten begleitenden Erscheinungen als Kennzeichen derselben nahm und werde bei einer andern Gelegenheit das Beobachtungsmaterial mittheilen, aus welchem sich die Abhängigkeit von Elektrizitätsmenge, Dichtigkeit, Gröſse und Beschaffenheit des Widerstandes ergibt.

Es kam mir vorläufig nur darauf an, mitzutheilen, daß die Kennzeichen, welche ich für eine einfache oder alter-



nirende Entladung aus den Lichterscheinungen allein entnommen hatte, durch den rotirenden Spiegel als richtig erwiesen werden, und dass Entladungen von verhältnissmässig sehr grosser Dauer vorkommen, die sich wesentlich von den gewöhnlichen Entladungen der Leydener Batterie von kurzer Dauer unterscheiden.

**XIII. Ueber die atomistische Constitution der Kieselsäure, abgeleitet aus der specifischen Wärme des Siliciums; von Th. Scheerer<sup>1)</sup>.**

Unter seinen neuesten, mit anerkannter Meisterschaft ausgeführten Bestimmungen der specifischen Wärme einiger chemisch einfacher Stoffe, giebt Regnault<sup>2)</sup> die specifische Wärme des Siliciums bei acht Versuchen zwischen den Gränzwerten 0,1557 und 0,1787 an. Er leitet hieraus einen mittleren Werth von 0,1760 ab, indem er den höheren dieser gefundenen Werthe eine grössere Wahrscheinlichkeit beilegt als den niederen, ja letztere zum Theil ausser Betrachtung setzt; und findet — das Atomgewicht des Siliciums = 266,7 für  $\text{SiO}_3$  und = 177,8 für  $\text{SiO}_2$  angenommen — das Product aus dem Atomgewicht und der specifischen Wärme im ersten Falle = 46,92, im anderen Falle = 31,29. Beide Zahlen entfernen sich allzu erheblich von der specifischen Atomwärme anderer Elemente, welche bekanntlich zwischen den Werthen 36 und 40 zu liegen pflegt. Nur wenn man annimmt, dass die Kieselsäure weder  $\text{SiO}_3$  noch  $\text{SiO}_2$  sondern  $\text{Si}_2\text{O}_3$  ist, wodurch ihr Atomgewicht = 222,3 werden würde, erhält man als derartiges Product  $0,176 \times 222,3 = 39,12$ , also einen jenen Anforderungen genügenden Werth.

1) Nachrichten der K. Gesellsch. der Wissenschaften zu Göttingen, 1862, März 26 (S. 152 bis 156); mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.

2) *Ann. de chim.* 3 sér. T. 63 p. 5.



Da es jedoch wohl feststeht, daß die Kieselsäure, möge man auch noch so ungewiß über ihre atomistische Constitution seyn, doch jedenfalls nicht die Zusammensetzung  $\text{Si, O}_2$  hat, so muß sich hier, wenn man das Silicium von dem gedachten allgemeinen Gesetze nicht emancipiren will, nothwendigerweise ein Irrthum eingeschlichen haben, welcher in der Bestimmung: entweder der specifischen Wärme oder des Atomgewichts vom Silicium — oder in beiden Bestimmungen zugleich liegt.

Methode und Manipulation einer Regnault'schen specifischen Wärmebestimmung wagen wir nicht anzutasten. Doch handelt es sich hierbei außerdem um die Reinheit des Materials. Enthielt vielleicht das von Regnault angewendete Silicium eine fremde Beimischung? Der am nächsten liegende Verdacht richtet sich hierbei auf Aluminium.

Zwei verschiedene Quantitäten krystallisirten Siliciums, welche ich der Güte meines hochverehrten Freundes Wöhler verdanke, fand ich bei näherer Untersuchung aluminiumhaltig. Es geschah dies, indem ich das fein geriebene Silicium auf schmelzendes, wasserfreies kohlensaures Natron schüttete, wobei es zu Kieselsäure verbrannte, die geschmolzene Masse in kochendem Wasser auflöste und erkalten liefs. Aus der Lösung setzte sich dann allmählich ein weißer schleimiger Niederschlag von kieselaurer Thonerde ab, der zugleich wasser- und etwas alkalihaltig war. Derselbe Niederschlag bildet sich, wenn man eine wässerige Auflösung von Kieselsäure in kohlensaurem Natron mit einer solchen Auflösung von Thonerde vermischt, wobei, wenn die Kieselsäure vorherrscht, jede Spur von Thonerde ausgefällt wird. Ein gleiches Resultat ergab sich, als ich mich statt kohlensauren Natrons des kaustischen Kalis bediente, die Schmelzung dann aber natürlich nicht in einem Platintiegel, sondern im Silbertiegel vornahm.

Nur scheidet sich alsdann jenes Thonerdesilicat erst nach längerer Zeit aus, wahrscheinlich weil es in kaustischem Alkali löslicher als in kohlensaurem Alkali ist. Die Quantität des beigemischten Aluminiums näher zu bestimmen, dazu



reichte das mir zu Geböte stehende Material durchaus nicht hin; doch schien sie keineswegs unerheblich zu seyn. Jedenfalls steht fest, daß das krystallisirte Silicium, in Folge der Methode seiner Darstellung, durch Aluminium verunreinigt erhalten wird.

Da nun die specifische Wärme des Aluminiums nach Regnault <sup>1)</sup>  $= 0,2143$  beträchtlich höher als die des Siliciums, so muß man schließen, daß von jenen durch Regnault für die specifische Wärme des Siliciums gefundenen acht Werthen die niederen der Wahrheit näher kommen als die höheren. Der niedrigste dieser Werthe ist 0,1557, welcher sich auf umgeschmolzenes, möglicherweise aber immer noch durch etwas Aluminium verunreinigtes Silicium bezieht. Halten wir uns an diesen, so wird die specifische Atomwärme

$$\text{für SiO}_3 \quad 0,1557 \times 266,7 = 41,52$$

$$\text{für SiO}_2 \quad 0,1557 \times 177,8 = 27,68.$$

Zugleich aber ist es nicht unwahrscheinlich, daß das Atomgewicht des Siliciums, welches von Berzelius zu 277,78 bestimmt und neuerlich auf 266,7 herabgesetzt wurde, immer noch etwas zu hoch angenommen wird.

Solchenfalls wäre es vielleicht auf  $21 \times 12,5 = 262,5$  zu erniedrigen, und man erhielte dann die specifische Atomwärme

$$\text{für SiO}_3 \quad 0,1557 \times 262,5 = 40,87$$

$$\text{für SiO}_2 \quad 0,1557 \times 175 = 27,25.$$

Wie dem nun sey, so viel ist ausgemacht:

durch Anbringung motivirter Correctionen wird die specifische Atomwärme des Siliciums, bei Annahme einer atomistischen Constitution der Kieselsäure



den erfahrungsmäßigen Gränzen 36 bis 40 entschieden genähert, während sich dieselbe hierdurch, bei Annahme einer atomistischen Constitution



immer weiter von diesen Gränzen entfernt.

1) Ebendasselbst T. 46, p. 257.



Bei dieser Gelegenheit will ich noch eines anderen Umstandes gedenken, der für 3 Atome Sauerstoff in der Kieselsäure spricht. Die Atomvolumen vieler einfacher und zusammengesetzter Stoffe sind Multipla vom Atomvolumen des Demant  $= \frac{75}{3,55} = 21,13$  ').

Es ergibt sich nun das *Atomvolumen des Siliciums*:

1) bei Annahme der Kieselsäure  $= \text{SiO}_2$

$$= \frac{262,5}{2,49} = 105,42$$

(während  $5 \times 21,13 = 105,65$ )

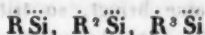
entspricht also dem 5fachen Multiplum des Demant-Atomvolumens;

2) bei Annahme der Kieselsäure  $= \text{SiO}$

$$= \frac{175}{2,49} = 70,28$$

durchaus keinem geraden Multiplum des Demant-Atomvolumens entsprechend, denn  $\frac{70,28}{21,13} = 3,328$ .

Setzt man diese Thatsachen in Verbindung mit dem von mir früher ermittelten Verhalten der Kieselsäure beim Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Alkali '), wobei Silicate von der Form



gebildet werden, so folgt daraus die atomistische Constitution der Kieselsäure  $= \text{SiO}_2$  mit einer Evidenz, wie sie bei Thatsachen chemischer, also nicht rein mathematischer Natur oftmals kaum gröfser zu erlangen seyn dürfte.

1) Von Liebig, Wöhler und Poggendorff's Handwörterbuch der Chemie, Artikel *Isomorphismus*.

2) Wöhler und von Liebig's Ann. d. Chemie und Pharm. Bd. 116 S. 129 bis 160.



**XIV. Ueber die Zersetzung des schmelzenden chloresäuren Kalis durch die sogenannten katalytischen Körper, nebst Bemerkungen über die Natur des Ozons; von Dr. E. Wiederhold.**

In meiner früheren, diesen Gegenstand betreffenden Abhandlung habe ich angegeben<sup>1)</sup>, daß beim Erhitzen einer Mischung von chloresäurem Kali mit einer Anzahl katalytisch wirkender Körper bis zur völligen Zersetzung zwei Vorgänge zu unterscheiden sind. Der eine bezieht sich auf die Erniedrigung der Temperatur, bei welcher das chloresäure Kali zersetzt wird, der andere beruht auf der Einwirkung der katalytischen Körper auf das bis zum Schmelzen erhitzte Salz. Die den ersteren Vorgang betreffenden Untersuchungen habe ich bereits mitgetheilt und will hier nur im Kurzen über die Versuche berichten, welche ich zur näheren Kenntniss des letzteren angestellt habe. Wenn man chloresäures Kali in einem Glaskölbehen gerade bis zum Schmelzen erhitzt, dann aber die Temperatur durch Entfernung der Wärmequelle nicht weiter steigert und nun eine geringe Menge der pulverförmigen katalytischen Körper in die schmelzende Masse bringt, so tritt sofort eine Sauerstoffentwicklung ein. Die Intensität dieses Vorganges ist, wie schon der einfache Augenschein lehrt, nicht bei allen katalytischen Körpern gleich, sondern sehr verschieden. Außer den früher geprüften Substanzen wurde diesmal auch noch auf nassem Wege bereitetes Eisenoxyd in den Kreis der Untersuchung gezogen, wobei ich bemerke, daß eine Mischung von 1 Gewichtstheil chloresäurem Kali und  $\frac{1}{2}$  Gewichtstheil Eisenoxyd bei 110 bis 120° C. Sauerstoff entbindet. In allen Fällen tritt bei dem beschriebenen Prozesse eine Wärmeentwicklung ein, welche sich bei  $MnO_2$ ,  $CuO$  und  $Fe_2O_3$ , selbst wenn diese in sehr geringer Menge angewendet werden, so weit steigert, daß diese Körper rothglühend werden. Das auf nassem Wege dargestellte braune

1) Diese Ann. Bd. CXVI S. 171.



$\text{MnO}_2$ , welches voluminöser ist, als das durch Schmelzen bereitete schwarze  $\text{MnO}_2$ , überhaupt der voluminöseste unter allen katalytischen Körpern, giebt sogar zur Bildung von einer sehr geringen Menge übermangansauren Kalis Veranlassung. Bei dem schwarzen  $\text{MnO}_2$  ebensowohl als bei dem braunen drängte sich die Vermuthung auf, es möchte dasselbe bei der Rothglühhitze selbst O abgeben und sich in eine niedere Sauerstoffverbindung verwandeln, welche durch das Ansehen allein, namentlich wenn derselben noch unzersetztes  $\text{MnO}_2$  beigemischt wäre, nicht zu erkennen seyn möchte. Genaue quantitative Versuche zeigten aber, daß dieses nicht der Fall war. — Um über den Grad der Wirksamkeit der einzelnen katalytischen Körper einen Anhaltspunkt zu gewinnen, wurden quantitative Versuche in folgender Weise angestellt. In einem langhalsigen Kölbchen wurden 3 Grm. chlorsaures Kali geschmolzen und dann 0,1 Grm. der katalytischen Körper von einem Kartenblatte in das Kölbchen geschüttet. Dasselbe wurde vor und nach der eingetretenen Reaction genau gewogen. Der Gewichtsverlust, den katalytischen Körpern zugerechnet, mußte die Menge des entwickelten Sauerstoffs ausdrücken und voraussichtlich ein Maass für die Wirkung des katalytischen Körpers abgeben. Allein trotz aller Sorgfalt und öfterer Wiederholung ließen sich keine völlig übereinstimmenden Resultate erzielen. Beim Einbringen von  $\text{CuO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , namentlich aber von  $\text{MnO}_2$  in das schmelzende Salz, tritt eine vollständige Zersetzung desselben ein. Dabei ist die Gasentwicklung so stürmisch, daß ein Theil der Masse aus dem Kölbchen geschleudert wird, wodurch ein bald grösserer, bald geringerer Gewichtsverlust entsteht. Braunstein, Platinmohr und Bleisuperoxyd stehen in ihrer Wirksamkeit den drei erstgenannten Körpern erheblich nach. Es tritt bei dem gewählten Mengenverhältniss nie eine vollständige Zersetzung ein. Durchschnittlich beträgt der Sauerstoffverlust 0,05 Grm. (während die in 3 Grm.  $\text{KO} \cdot \text{ClO}_3$  enthaltene O-Menge 1,175 Grm. beträgt). Aber auch hier ist keine genaue Bestimmung möglich, und zwar aus dem Grunde,



weil diese Körper nicht gleichmäfsig sich in das schmelzende Salz vertheilen lassen. Dadurch kommt es, dafs gewisse Partien, namentlich an den Rändern, nicht mit dem katalytischen Körper in Contact kommen und so vor dessen Einwirkung geschützt sind, während auf eine andere Stelle mehr von demselben kommt, als zur Zersetzung erforderlich ist. Soviel scheint jedoch aus den Versuchen hervorzugehen, dafs die katalytischen Körper in dem Grade ihrer Wirkung auf das schmelzende Salz im Allgemeinen dieselbe Stufenfolge behaupten, wie bei der Erniedrigung der Zersetzungstemperatur in ihren Mischungen mit chloresurem Kali. Dieses Verhalten deutet auf eine gleiche Ursache der Wirkung hin.

Das auf diese Weise entwickelte Sauerstoffgas ist nicht völlig durchsichtig, sondern mit einem feinen Nebel erfüllt, welcher selbst durch Waschen des Gases mit Wasser nicht sofort entfernt werden kann. Erst nach einiger Zeit wird das Gas vollkommen durchsichtig. Prof. Böttger hat kürzlich die Frage aufgeworfen, woher dieser Nebel stamme und was er sey. Nicht nur Mischungen von chloresurem Kali mit Braunstein usw. veranlassen in dem daraus bereiteten Sauerstoffgas die Nebelbildung, sondern dieselbe tritt auch ein bei Anwendung von reinem chloresurem Kali, vorzugsweise gegen das Ende der Zersetzung. Die Nebelbildung ist nichts anderes als ein Staub von sehr feinen Salzpartikeln, welche durch den Gasstrom mechanisch mit fortgerissen werden<sup>1)</sup>. Diese Erscheinung war schon Berzelius bekannt, welcher bei der Bestimmung des Atomgewichts vom Chlor das Gas aus diesem Grunde durch ein Diaphragma von Filtrirpapier von diesem Salzstaube filtrirte. Auch Marignac<sup>2)</sup> berücksichtigte bei der Wiederholung der Versuche von Berzelius diese Thatsache. Er filtrirte das Gas durch ausgeglühten Asbest, welcher in eine verengte Stelle des Gasableitungsrohrs geschoben wurde. Das

1) Derselbe Fall tritt ein beim Bereiten von Stickoxydulgas aus salpetersaurem Ammoniak.

2) Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. XLIV S. 11.



Sauerstoffgas selbst, welches bei der Zersetzung des schmelzenden chloresaurer Kalis durch die katalytischen Körper oder durch Erhitzen der Mischung entwickelt wird, ist, wie ich schon früher angegeben habe, nicht völlig rein. Es riecht deutlich nach Chlor. Leitet man das durch Asbest filtrirte Gas durch Wasser, so erhält man mit salpetersaurer Silberoxydlösung einen geringen Niederschlag von Chlorsilber. Iodkaliumstärke wird sofort und intensiv beim Durchleiten des Gases gebläut, verdünnte blaue Lakmustinctur aber entfärbt. Das dem Sauerstoff beigemischte Gas ist demnach entweder freies Chlor oder unterchlorige Säure, was ich nicht weiter verfolgt habe. Um zu entscheiden ob hier durch Einwirkung der katalytischen Körper auch ein wesentlich verschiedener chemischer Process stattfindet, habe ich vergleichende Versuche mit reinem chloresaurem Kali angestellt. 50 Grm. des trockenen Salzes wurden in einer Glasretorte bis zur völligen Zersetzung erhitzt und das Gas durch verdünnte Lakmustinctur und durch in Wasser suspendirte Iodkaliumstärke geleitet. Gewöhnlich nimmt man an, daß das aus  $\text{KO.ClO}_2$  bereitete O rein sey. Dieses ist aber nicht der Fall, es zeigte sich, daß schon kurze Zeit nach dem Beginne der Zersetzung, sowohl Iodkaliumstärke gebläut, als auch verdünnte Lakmustinctur entfärbt wurde. In einer späteren Periode der Zersetzung waren beide Erscheinungen dagegen nicht mehr wahrzunehmen. Bei angestellter Nachforschung ergab sich, daß diese Thatsache nicht neu ist. Marignac giebt in seiner schon erwähnten Abhandlung über die Bestimmung des Atomgewichts von Chlor an, daß das aus reinem chloresaurem Kali bereitete Sauerstoffgas nicht völlig frei von Chlor sey. Er erhielt bei 50 Grm. chloresaurer Kalis einen Silberniederschlag, der aber nicht mehr als 3 Millgram. wog. Von unzweifelhaft fundamentaler Wichtigkeit ist diese Thatsache in der Frage über das Wesen des Ozons. So gegründet wohl auch alle Bedenken, welche man gegen die Natur des aus verschiedenen Quellen stammenden Ozons als allotropische Modification des Sauerstoffs vorbrachte, sind: die Erschei-



nung, daß Sauerstoffgas durch Elektricität die Eigenschaften des Ozons erhält, entkräftete bisher alle Einwendungen. Geht man aber auf den ursprünglichen Versuch, welcher zum Beweise dieser Theorie angestellt wurde, zurück, so erfahren wir aus dem Berichte von Berzelius hierüber Folgendes!):

— Aber diese letztere Unsicherheit ist durch einen Versuch von de la Rive hinweggeräumt worden. Man schmilzt chloresaures Kali bis zur Entfernung aller Feuchtigkeit und entwickelt dann daraus langsam einen Strom von trockenem Sauerstoffgas, den man durch ein Glasrohr leitet, z. B. von 1 Linie innerem Durchmesser, in welchem zwei Platindrähte so eingeschmolzen worden sind, daß sie auf eine kleine Entfernung gegen einander über stehen. Wird dann durch die Drähte von dem Conductor einer in Bewegung gesetzten Elektrisirmaschine ein Strom von Elektricität zur Erde geleitet, so folgt zwischen den Drähten ein Funke auf den anderen, und dadurch wird das Sauerstoffgas in Ozongas verwandelt, erkennbar an seinem starken Geruch und an seinen Reactionen, besonders auf Iodkalium und Stärke, was am leichtesten zu beobachten ist. Hört der elektrische Strom auf, so tritt wieder unverändertes Sauerstoffgas ohne Reactionen aus dem Rohre heraus.

Nach dem was ich oben mitgetheilt habe kann die Erklärung dieser Ozonreactionen nicht wohl zweifelhaft seyn. Im Anfange war es nicht der elektrisirte Sauerstoff, sondern das freie Chlor, welches Iodkaliumstärke bläute etc. Man wird ferner zu der Annahme geleitet, daß der elektrische Strom in einem Stadium der Zersetzung unterbrochen wurde, wo überhaupt kein Chlor mehr entwickelt wird. Jedenfalls verliert der Versuch von De la Rive alle Beweiskraft und man wird consequenter Weise die Existenz einer allotropischen Modification des Sauerstoffes so lange in Zweifel ziehen oder besser aus der Wissenschaft verbannen müssen, bis nicht eine von jeder Fehlerquelle freie Methode der Darstellung des Ozones nachge-



wiesen wird. Um auf meinen eigentlichen Gegenstand zurück zu kommen, so bleibt mir noch zu erwähnen übrig, daß auch die Einwirkung der katalytischen Körper auf andere mehr oder weniger leicht zersetzbare Substanzen schon früher untersucht worden ist. Millon und Reiset<sup>1)</sup> haben ausgedehnte Versuche hierüber angestellt. Sie prüften die Einwirkung von Platinschwamm auf salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Ammoniak, salpetersauren Harnstoff und einige organische Verbindungen und ziehen aus ihren Versuchen die allgemeine Folgerung, daß die sogenannten katalytischen Körper nicht allein die Zersetzung in einer Temperatur hervorbringen, welche das Salz allein verträgt, sondern daß auch ein anderer chemischer Zersetzungsproceß, als der durch einfache Temperaturerhöhung allein bewirkte hervorgebracht wird, womit meine Versuche völlig übereinstimmen. — Ueber die Ursache der Wirkung der katalytischen Körper habe ich früher meine durch Versuche begründete Ansicht ausgesprochen, welche das Wesen dieser Wirkung in diesem Falle in der Wärmeabsorption der katalytischen Körper sucht. Die Temperaturerniedrigung beim Erhitzen der Mischungen soll durch Wärmeabsorption der katalytischen Körper und ausschließliche Uebertragung der Wärmestrahlen auf den zersetzbaren Körper erklärt werden; die Zersetzung der schmelzenden Salze durch Absorption der chemischen Verbindungswärme, d. h. der Wärme, welche bei der Zersetzung frei wird. Es ist dieses freilich bis jetzt nur eine Ansicht und ich weiß sehr wohl, welcher Werth derselben beizumessen ist. Vor allen Dingen muß die große Wärmeabsorption der katalytischen Körper mit genauen Hilfsmitteln, welche mir abgehen, von Seiten kompetenter Physiker festgestellt werden. Ich bin überzeugt, daß diese Arbeit eine lohnende seyn wird, zumal dieses Gebiet verhältnißmäßig wenig bearbeitet ist. Die Aufstellung einer katalytischen Kraft und das Zusammenfassen einer Reihe von Erscheinungen unter diesem Begriff (oder besser Wort) ist meiner Ansicht nach

1) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. XXIX S. 365.



der Erkenntniß der betreffenden Vorgänge eher nachtheilig als vortheilhaft gewesen. Es läßt sich wohl eher annehmen, daß die einzelnen Vorgänge auf ganz verschiedenen Ursachen beruhen; sie müssen demnach im Einzelnen verfolgt und studirt werden. Von dieser Ueberzeugung geleitet, habe ich meine Untersuchungen unternommen und würde mich sehr freuen, wenn die Wissenschaft wenigstens auf diesem Wege und dem von mir aufgefundenen neuen Gesichtspunkte der Erklärung einer Anzahl ebenso räthselhafter als interessanter Erscheinungen um einen Schritt näher käme.

Cassel, December 1862.

Der Erkenntniß der betreffenden Vorgänge eher nachtheilig als vortheilhaft gewesen. Es läßt sich wohl eher annehmen, daß die einzelnen Vorgänge auf ganz verschiedenen Ursachen beruhen; sie müssen demnach im Einzelnen verfolgt und studirt werden. Von dieser Ueberzeugung geleitet, habe ich meine Untersuchungen unternommen und würde mich sehr freuen, wenn die Wissenschaft wenigstens auf diesem Wege und dem von mir aufgefundenen neuen Gesichtspunkte der Erklärung einer Anzahl ebenso räthselhafter als interessanter Erscheinungen um einen Schritt näher käme.